^{27}Al- und ^{1}H-NMR-UNTERSUCHUNGEN ZUR SOLVATATION VON $Al(ClO_4)_3$ IN BINÄREN GEMISCHEN VON HEXAMETHYLPHOSPHORSÄURETRIAMID, DIMETHYLSULFOXID UND TRIMETHYLPHOSPHAT

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Gunnar Benter
aus Schleswig

Göttingen 1975

^{27}Al- und ^{1}H-NMR-UNTERSUCHUNGEN ZUR SOLVATATION VON $Al(ClO_4)_3$ IN BINÄREN GEMISCHEN VON HEXAMETHYLPHOSPHORSÄURETRIAMID, DIMETHYLSULFOXID UND TRIMETHYLPHOSPHAT

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Gunnar Benter
aus Schleswig

Göttingen 1975

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. H. STREHLOW

Korreferent: Prof. Dr. J. NÖLTING

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Oktober 1975

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1973 bis Juli 1975 im Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie in Göttingen unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. STREHLOW angefertigt.

Ich danke Herrn Professor STREHLOW für die Förderung dieser Arbeit und Herrn Privatdozent Dr. H. Schneider für wertvolle Hinweise und zahlreiche eingehende Diskussionen

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Grundlagen der magnetischen Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)	4
3. Die Eigenschaften von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT), Dimethylsulfoxid (DMSO) und Trimethylphosphat (TMP) als Komplexbildner	9
4. Solvatation von Aluminium in nicht-wäßrigen Solventien; bisherige Ergebnisse	14
5. Experimenteller Teil	20
1. Reinigung der Lösungsmittel	20
2. Darstellung der Komplexverbindungen	21
3. Arbeitstechniken	23
4. Aufnahmetechniken	24
6. Untersuchung der Solvatation von Aluminium(III) in Gemischen von HMPT und DMSO	26
1. Das System $[Al(HMPT)_4](ClO_4)_3$ + $[Al(DMSO)_6](ClO_4)_3$ in Nitromethan	26
2. Das System $[Al(HMPT)_4](ClO_4)_3$ + $DMSO_{frei}$ in Nitromethan	38
7. Solvatation von Aluminium(III) in Gemischen von HMPT und TMP	41
1. Das System $[Al(HMPT)_4](ClO_4)_3$ + $[Al(TMP)_6](ClO_4)_3$ in Nitromethan	41
2. Das System $[Al(HMPT)_4](ClO_4)_3$ + TMP_{frei} in Nitromethan	46
3. Das System $[Al(TMP)_6](ClO_4)_3$ + $HMPT_{frei}$ in Nitromethan	47
8. Solvatation von Aluminium(III) in Gemischen von TMP und DMSO	51
9. Die Solvatation von Aluminium(III) in HMPT, DMSO, TMP und deren drei binären Mischungen: Ein Überblick	57
10. Zusammenfassung	61
11. Literatur	64

1. Einleitung

Unter Solvatation versteht man die Wechselwirkung von Solvensmolekülen mit Ionen, Molekülen oder komplexen Partikeln in Lösung; mit Micellen oder anderen kolloidalen Teilchen in Suspensionen sowie mit Oberflächen, die mit dem Solvens in Kontakt stehen [1]. Hierbei kann das Lösungsmittel in mehr als einer Schicht um den Partner oder an der Oberfläche orientiert sein, wobei mehr oder weniger feste Bindungen entstehen. Der Austausch zwischen den Solvat-Schichten sowie zwischen der äußeren Solvathülle und dem freien Lösungsmittel kann schnell oder langsam erfolgen.

Solvatation von Ionen in gemischten Solventien kann in bestimmten Bereichen der Lösungsmittelzusammensetzung oder über ihren gesamten Bereich selektiv sein. Das bedeutet, dasjenige Solvens, in dem das Ion die negativere freie Lösungsenthalpie besitzt, wird in der Solvathülle angereichert. Hierbei können zwei Fälle unterschieden werden: entweder werden beide Ionensorten bevorzugt von einer Komponente solvatisiert oder Kation und Anion werden jeweils bevorzugt von einer anderen Komponente des Lösungsmittelgemisches solvatisiert. Im ersten Fall spricht man von homoselektiver, im zweiten von heteroselektiver Solvatation. - Die Konkurrenz zweier ähnlich gut solvatisierender Lösungsmittel führt bei Kationen oft zu gemischten Solvaten, wobei das Verhältnis der beiden Partner in der Hülle wechselt, die Koordinationszahl sich aber in den meisten Fällen nicht ändert.

Die absolute Größe der Solvatationszahlen von Einzelionen

in Lösung hängt stark von der gewählten Bestimmungsmethode sowie von den durch verschiedene Modellvorstellungen interpretierten Meßergebnissen ab. So unterscheiden BOCKRIS und REDDY [2] zwischen einer Koordinationszahl und einer Solvatationszahl (SZ) und definieren letztere als die Zahl der Solvensmoleküle pro Ion, deren Lebensdauer in der ersten Solvatschicht groß ist gegen die Korrelationszeit und deren Ion-Dipol-Orientierung charakterisiert ist durch die Beziehung $\cos\Theta = 1$ (wobei Θ der Winkel zwischen dem Radiusvektor mit dem Mittelpunkt des Ions als Ursprung und dem Dipol-Vektor ist). Ein koordiniertes Solvens-Molekül weicht nur von dieser letzten Bedingung ab; es gilt $-1 < \cos\Theta < +1$. - Im folgenden soll jedoch gleichermaßen von Solvatationszahl oder Koordinationszahl als der die Anzahl der Solvensmoleküle in der ersten Solvathülle bestimmenden Größe gesprochen werden.

Eine Berechnung der Solvatationszahl ist möglich aus elektrochemischen und thermodynamischen Messungen sowie durch spektroskopische Untersuchungen. STREHLOW und SCHNEIDER [3] stellten einige dieser Untersuchungsmöglichkeiten zur selektiven Solvatation zusammen. Sie untersuchten Silbernitrat in Wasser-Acetonitril-Gemischen und ermittelten die Solvatationszahlen aus der Solvensüberführungszahl Δ in einem modifizierten HITTORF-Experiment, aus der chemischen Verschiebung in der NMR-Spektroskopie und aus Leitfähigkeitsmessungen. Außerdem ließ sich nach einem Vorschlag von C. WAGNER [4] die Solvensüberführungszahl von Silbersulfat im gleichen System (s.o.) bestimmen, indem die EMK zweier Halbzellen eines Elementes gemessen wurde, in denen sich zwei mit Ag_2SO_4 gesättigte Lösungen

mit etwas unterschiedlichen Werten für den Molenbruch $x_{CH_3CN} = 1 - x_{H_2O}$ befanden. Die selektive Solvatation von Elektrolyten in Lösungsmittelgemischen kann man aus der Veränderung der Entmischungstemperatur binärer Lösungsmittelsysteme bei Zugabe eines Elektrolyten erhalten. MOOLEL, SCHNEIDER und BENTER [5] fanden, daß sich bei homoselektiv solvatisierten Elektrolyten die obere kritische Entmischungstemperatur erhöht, während sie bei heteroselektiv solvatisierten Elektrolyten erniedrigt wird.

Eine umfassende Darstellung nahezu aller mit der Solvatation verbundener Phänomene sowie eine ausführliche Übersicht über alle bisher verwendeten Methoden zur Bestimmung von Solvatationszahlen von Ionen in Lösungen geben AMIS und HINTON [1]. Auch diese Autoren werten die NMR-Spektroskopie als die direkteste Methode.

2. Grundlagen der magnetischen Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie

Diese sehr vielseitig angewendete Methode mißt die Resonanzfrequenz des in einem Magnetfeld präzedierenden Kernspins mit einem äußeren Hochfrequenzfeld. Die Resonanzbedingung ergibt sich aus der Energiedifferenz ΔE zweier benachbarter Energieniveaus

$$\Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} H_o$$

und der Energie der elektromagnetischen Schwingung

$$\Delta E = h \nu_o$$

zu

$$\nu_o = \frac{\gamma}{2\pi} H_o$$

oder, wenn man mit der Kreisfrequenz $\omega_o = 2\pi \nu_o$ rechnet, zu

$$\omega_o = \gamma H_o .$$

Die Größe γ ist eine für alle Isotope der verschiedenen Elemente charakteristische Konstante und wird als magnetogyrisches Verhältnis bezeichnet.

Die Resonanzen von Kernen der gleichen Sorte hängen in ganz charakteristischer Weise von der Umgebung des beobachteten Kerns ab. In einem Magnetfeld H_o wird in diamagnetischen Substanzen ein Gegenmagnetfeld erzeugt. Das bedeutet, daß am Ort des Kerns nicht die volle Feldstärke H_o wirkt, sondern nur eine kleinere Feldstärke H_{eff}. Dieser Befund kann durch die Glei-

chung

$$H_{eff} = H_o - \sigma H_o = H_o (1-\sigma)$$

wiedergegeben werden. σ ist die Abschirmkonstante; mit der Resonanzbedingung erhält man

$$\omega_o = \gamma H_{eff} = \gamma H_o (1-\sigma)$$

Man kann daraus ersehen, daß die Resonanzfrequenz oder LARMOR-frequenz ω_o sowohl zur Stärke H_o des stationären Magnetfeldes als auch zum Abschirmungsterm $(1-\sigma)$ proportional ist. Der Effekt ist zwar beim Proton klein ($\sigma \approx 10^{-5}$), wird aber größer für schwerere Atome, weil die Abschirmung durch die größere Anzahl von Elektronen um den beobachteten Kern größer ist.

Für den praktischen Gebrauch ist es sinnvoll, keine absoluten Werte für verschiedene Signale mit den Resonanzfrequenzen ν_n anzugeben, da diese von der Feldstärke abhängig sind. Man gibt nur den Abstand dieser Linien von einer Referenzlinie an und bezeichnet $\Delta\nu = \nu_{ref} - \nu_n$ als "chemische Verschiebung". Zur weiteren Vereinfachung ($\Delta\nu$ ist immer noch feldabhängig) definiert man eine dimensionslose Größe

$$\delta = \frac{\Delta\nu}{\text{Meßfrequenz}} \, 10^6$$

und legt die Beziehung $\delta_{ref} = 0$ ppm bei allen Angaben zugrunde.

Durch die Entwicklung von Verfahren zur Aufnahme von NMR-Spektren anderer Kerne als Protonen wurde es möglich, neben der Beobachtung der chemischen Verschiebungen von Lösungsmittel-Protonen auch die des ^{17}O-Kerns oder des zentralen Metallatoms

zu erhalten, deren NMR-Empfindlichkeit immer kleiner, in vielen Fällen sehr viel kleiner ist als die des Protons. Während die besonders wichtigen Verschiebungen von Protonenresonanzen nur von der Größenordnung weniger (ca. 10) ppm sind, werden bei anderen Kernen schon erheblich größere chemische Verschiebungen, z.B. ungefähr 100 ppm beim ^{27}Al-Kern, beobachtet.

In der folgenden Tabelle werden einige wichtige physikalische Daten zur kernmagnetischen Protonen- und Aluminium-Resonanzspektroskopie aufgeführt.

Tabelle I

Ausgewählte Daten zur kernmagnetischen Protonen- und Aluminium-Resonanzspektroskopie [6]

	^{1}H	^{27}Al
Isotopenhäufigkeit in %	99,98	100
Relative Empfindlichkeit bei konstantem Feld	1,0	0,206
NMR-Frequenz bei 21,138 kGauss MHz	90,00	23,45
Kernspin I	1/2	5/2
Kernquadrupolmoment eQ 10^{-24} cm^2	-	0,149

Da der Aluminiumkern ein relativ großes Kernquadrupolmoment besitzt (zum Vergleich: $eQ(^{14}N) = 0{,}02 \cdot 10^{-24}\ cm^2$, $eQ(^{17}O) = -0{,}004 \cdot 10^{-24}\ cm^2$ [7]), wurde lange Zeit angenommen, daß die Resonanzlinien sehr viel breiter seien als die von Kernen mit einem Spin von I = 1/2, da der Effekt der Quadrupolverbreiterung von NMR-Spektrallinien mit dem Gradienten der elektrischen Feldstärke am Ort des Quadrupolkerns wächst. Weil jedoch ^{27}Al-

Absorptionslinien bei hochauflösenden Spektrometern mit einer Halbhöhenbreite von 3 Hz registriert werden können, ist der Gradient des elektrischen Feldes sehr klein, die Quadrupolrelaxation entsprechend schwach.

Die erste Anwendung der ^{17}O-NMR-Spektroskopie [8] zur Bestimmung der Ionensolvatation von Al^{3+}, Be^{2+} und Ga^{3+} erfolgte parallel zur erstmaligen Beobachtung von ^{27}Al-Resonanzen [9]. Das Hauptinteresse dieser frühen Arbeiten lag in der Ermittlung von Hydratationszahlen diamagnetischer Kationen.

Die Solvatation eines diamagnetischen Kations in Lösung resultiert in einer zunehmenden Polarisation des betreffenden Solvens-Moleküls. Da dieser Prozeß einen Elektronenzug in Richtung des negativen Endes des Solvens-Dipols hervorruft, erfahren die benachbarten Wasserstoff-Kerne eine Verringerung der Elektronendichte der unmittelbaren Umgebung und - als damit verbundenen wesentlichen Effekt - eine Abnahme der durch die bindenden Elektronen verursachten diamagnetischen Abschirmung. Aus diesem Grunde liegt die Protonenresonanz der solvatisierenden Moleküle bei tieferem Magnetfeld als die der freien Solvens-Moleküle. Die Größe der chemischen Verschiebung hängt zu einem Großteil von der Stärke der Wechselwirkung ab, in die - im Falle der Kationen-Solvatation - die Oberflächenladungsdichte des Ions eingeht. Ein weiterer Faktor ist die Entfernung des Protons von der Kontaktstelle Ion-Dipol. Vergleicht man die durch H_2O-Moleküle oder Dimethylsulfoxid hervorgerufenen chemischen Verschiebungen miteinander, so ist die des Moleküls, in dem die Protonen am weitesten von der Kontaktstelle entfernt sind, um den Faktor zehn geringer.

Lösungen der meisten Elektrolyte zeigen jedoch bei Raumtemperatur nur ein Protonen- oder ^{17}O-Resonanzsignal, obwohl der oben angedeutete Solvatationsprozeß für die Solvensmoleküle in der Solvathülle eine veränderte chemische Verschiebung hervorruft. Das Zusammenfallen der Signale rührt daher, daß zeitabhängige Vorgänge, wie Liganden- oder Protonenaustausch, ein Spektrum beeinflussen. Wenn die mittleren Lebenszeiten in den verschiedenen Zuständen vergleichbar oder kleiner sind als die reziproke Kreisfrequenzaufspaltung $1/2\pi\Delta\nu$, so beobachtet man nur eine Linie mit einer Frequenz, die dem Mittelwert der beiden um $\Delta\nu$ getrennten und mit dem Molenbruch als Gewichtsfaktor versehenen Frequenz entspricht. Vielfach ist es daher notwendig, die Halbwertzeiten durch Abkühlen der Proben zu vergrößern, so daß getrennte Linien beobachtet werden können.

Schwierigkeiten bei der Interpretation der Ergebnisse in wäßrigen Lösungen sowie protischen Lösungsmitteln sollten in dieser Arbeit durch die Wahl reiner, aprotischer Lösungsmittelsysteme vermieden werden. Es wurde versucht, die Aluminium-Solvatation durch je zwei Kombinationen der Lösungsmittel Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT), Trimethylphosphat (TMP) und Dimethylsulfoxid (DMSO) zu untersuchen.

3. Die Eigenschaften von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT), Dimethylsulfoxid (DMSO) und Trimethylphosphat (TMP) als Komplexbildner

Alle drei Lösungsmittel gehören entsprechend der Klassifizierung von A.J. PARKER [10] zu den dipolar aprotischen Lösungsmitteln. Ihre Donoreigenschaften, die in praktisch allen untersuchten Fällen in Übereinstimmung mit der Verschiebung der infraroten S=O bzw. P=O Frequenz zu niederen Wellenzahlen eine Akzeptor-O-Koordination ergeben haben, und ihre hohe Polarität kennzeichnen sie als "harte Basen". Ihre solvatisierenden Eigenschaften sind demnach am ausgeprägtesten gegenüber gering polarisierbaren Kationen mit hoher Ladungsdichte ("harten Säuren") wie Aluminium(III), Beryllium(II) und Magnesium (II).

Die BORNsche Gleichung

$$\Delta G_{sv} = -\frac{N(ze)^2}{2r}\left(1-\frac{1}{\epsilon}\right),$$

auch in modifizierter Form (Berücksichtigung der dielektrischen Sättigung, Ion-Solvens-Wechselwirkungen, Energiedifferenzen durch Strukturveränderung), reicht nicht aus, um z.B. die verschieden starke Solvatation von Aluminium(III) in den drei behandelten Lösungsmitteln zu berechnen. Die Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante vereinfacht die Ion-Solvens-Wechselwirkung zu sehr. Dagegen hat sich das folgende Verfahren von GUTMANN [11] gut bewährt, das einen direkten Vergleich der koordinierenden Eigenschaften zuläßt.

Die Fähigkeit eines Lösungsmittels, als Elektronenpaardonator (EPD) gegenüber Antimon(V)-Chlorid zu fungieren, kann durch die Enthalpie ΔH der Reaktion

$$EPD + SbCl_5 \rightarrow EPD \cdot SbCl_5$$

in verdünnter Lösung von 1,2-Dichloräthan wiedergegeben werden. Der negative ΔH-Wert dieser Reaktion wird als "Donorzahl" (DZ) oder "Donizität" bezeichnet:

$$- \Delta H_{EPD \cdot SbCl_5} \equiv DZ \ .$$

Systematische Untersuchungen der Wechselwirkungen zwischen EPD-Molekülen und verschiedenen Elektronenpaar-Akzeptoren (EPA) haben gezeigt, daß die relative Reihenfolge der EPD-Stärken gegenüber $SbCl_5$ genau die gleiche ist wie die gegenüber einer größeren Anzahl anderer EPA-Moleküle. Da bei der angegebenen Reaktion lediglich 1:1 Addukte gebildet werden, ein Kation in Lösung aber meist höhere Koordinationszahlen aufweist, müssen bei Anwendung der Donizität auf die Ionensolvatation sterische Faktoren berücksichtigt werden.

Trotz dieser Einschränkung ist HMPT gegenüber den beiden anderen das am stärksten solvatisierende Lösungsmittel (DZ = 38,3), was aus Tabelle II hervorgeht, die auch eine Auswahl weiterer physikalischer Eigenschaften enthält. Der nächststarke Ligand dieser Reihe ist DMSO mit einer Donorzahl von 29,8; am schwächsten ist offenbar TMP mit DZ = 23,0.

Eine weitere Möglichkeit, die relative Stärke der drei Neutraldonatoren abzuschätzen besteht in der Bestimmung der

Tabelle II

Ausgewählte physikalische Eigenschaften der drei Komplexbildner HMPT [12], DMSO [13] und TMP [11,14]

	HMPT	DMSO	TMP
Siedepunkt [°C]	235	189	197
Dichte [g/cm^3]	1,0253	1,1014	1,2145
Brechnungsindex n_D^{20}	1,4582	1,4783	1,3967
Dipolmoment [D]	4,31	4,3	3,02
Dielektrizitäts-konstante	30	48,9	20,6
Donorzahl	38,3 [11]	29,8 [11]	23,0 [11]

Dissoziationskonstante K_D [15] der Gleichgewichte

$$VO(acac)_2 \cdot L \rightleftharpoons VO(acac)_2 + L \qquad (acac = Acetylaceton)$$

Vanadyl(IV)acetylacetonat ist als Akzeptor gut geeignet, da das Vanadin(IV) fünffach koordiniert vorliegt und über eine freie Koordinationsstelle verfügt. Die Besetzung der sechsten Koordinationsstelle des $VO(acac)_2$ ist mit einer spektralphotometrisch auswertbaren Änderung der Absorptionseigenschaften verbunden. Die gegen den Akzeptor erhaltene Reihung der Neutraldonatoren geht der gegen $SbCl_5$ erhaltenen konform (Tabelle III).

Entsprechend ihren guten Donoreigenschaften sind alle drei Lösungsmittel bereits in einer großen Anzahl von Komplex-Salzen untersucht worden. DONOGHUE [16] berichtet über die Darstellung und Analyse einer Serie von Solvaten mit der allgemeinen Formel $[M(HMPT)_p]^{n+}(ClO_4^-)_n$ mit M = Mg, Ca, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Zn (n = 2, p = 4), Al (n = 3, p = 4) und Cr, Fe (n = 3, p = 6).

Tabelle III

Dissoziationskonstanten von $VO(acac)_2 \cdot L$ [15]

Ligand	K_D in Acetonitril	K_D in CH_2Cl_2	Donorzahl
HMPT	0,017 ± 0,001	0,044 ± 0,002	38,3
DMSO	0,16 ± 0,01	0,22 ± 0,01	29,8
TMP	1,3 ± 0,3	1,2 ± 0,2	23,0

De BOLSTER et al. [17] prüften sehr sorgfältig die Fälle nach, bei denen das Zentralatom sechs HMPT-Moleküle koordinieren soll, und fanden durch Vergleiche von Röntgenstrukturuntersuchungen, IR- und Ligandenfeldspektren, daß in jedem Fall aus sterischen Gründen nur tetraedrische Komplexe existieren können. Die praktisch lückenlose Raumerfüllung ist deutlich ersichtlich aus Abb. 1, die den tetraedrischen Komplex $[Al(HMPT)_4]^{3+}$ maßstabgetreu wiedergibt.

Seit den Arbeiten von COTTON und FRANCIS [18] über Sulfoxide als Liganden sind Metall-DMSO-Komplexe Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Dabei war die Koordinationszahl der meisten Metallperchlorat-DMSO-Verbindungen gleich sechs; die Bindungsstärke stimmt mit der der entsprechenden Aquo-Komplexe mit Ausnahme weniger Fälle überein [13]. Wegen der hohen Donorzahl erfolgt meist eine vollständige Ionisation der Metall-Anion-Bindungen, und für die drei Elemente Aluminium, Gallium und Indium wurde in jedem Fall für die Metallperchlorat-DMSO-Komplexe eine oktaedrische Koordination der sechs DMSO-Moleküle ermittelt [19].

Ebenso fanden KARAYANNIS et al. [20] durch IR-spektrosko-

Abb. 1: Modell des tetraedrisch von vier HMPT-Molekülen koordinierten Aluminiums(III)

pische, Leitfähigkeits- und röntgenographische Untersuchungen an den festen Kation-Komplexen des Typs $[M(TMP)_6]^{n+}$ mit M = Mg(II), Ca(II), Al(III) und anderen Kationen Strukturen eines leicht verzerrten O_h-Typs.

4. Solvatation von Aluminium in nicht-wäßrigen Solventien; bisherige Ergebnisse

Als erste untersuchten THOMAS und REYNOLDS [21] die Solvatation von $Al(ClO_4)_3$ in DMSO und fanden im ^1H-Spektrum bei Zimmertemperatur eine Linie für freies DMSO und eine für koordiniertes DMSO. Durch Vergleich der Flächen von gebundenem Solvens und der ^{13}C-Satelliten des freien Lösungsmittels fanden sie eine Solvatationszahl von SZ = 6. Die Geschwindigkeitskonstante des Solvensaustausches bei 40°C ist $k_{40} = 0{,}29\ sec^{-1}$ ($\Delta H^{\ddagger} = 20 \pm 1$ kcal/mol, $\Delta S^{\ddagger} = 3{,}7 \pm 2{,}5$ cal/grad mol).

Ähnliche Ergebnisse erhielten FRATIELLO et al. [22] im System $AlCl_3$-DMF sowie MOVIUS und MATWIYOFF [23] mit Untersuchungen der Solvatation von $Al(ClO_4)_3$ und AlX_3 (X = Halogen) in DMF.

HON [24] fand im ^{27}Al-Breitlinienspektrum von 1 m $AlCl_3$-Lösungen in Acetonitril (AN) zwei Linien. Bei Erhöhung der Chlorid-Konzentration wurde die Linie bei höherem Magnetfeld kleiner zugunsten des anderen Signals und verschwand, wenn die Chloridionen-Konzentration viermal so groß war wie die Al^{3+}-Konzentration. Daraufhin wurde folgende Gleichung vorgeschlagen:

$$AlCl_3 + \frac{n}{4}\,AN \rightleftharpoons \frac{1}{4}\,[Al(AN)_n]^{3+} + \frac{3}{4}\,AlCl_4^-$$

Die Zahl n konnte aus dem Flächenverhältnis von koordiniertem und freiem Acetonitril im Protonenspektrum ermittelt werden. Die Brutto-Koordinationszahl von AN an $AlCl_3$ hatte den Wert 1,5, so daß sich n = 6 ergibt. Hiernach liegt Aluminiumchlorid

in Acetonitril weitgehend als Al^{3+}, das von sechs AN-Molekülen oktaedrisch koordiniert ist, und als tetraedrischer Komplex $AlCl_4^-$ vor.

Die ^1H-Messungen wurden später mehrfach wiederholt. O'BRIEN und ALEI [25] fanden die Koordinationszahlen $1,4 \pm 0,1$ und $1,5 \pm 0,1$ für 2,01 bzw. 3,71 m $AlCl_3$-Lösungen. Die Geschwindigkeitskonstante des Solvensaustausches ist 8,1 sec^{-1} bei 25°C ($\Delta H^{\ddagger}$ = 19,1 ± 0,4 kcal/mol, $\Delta S^{\ddagger}$ = 9,7 ± 1,3 cal/grad mol). SCHMULBACH und AHMED [26] fanden für verdünntere Lösungen $1,50 \pm 0,03$ sec^{-1}.

Gemischte Tetrahalo-Aluminate wurden durch Auflösen von Aluminiumtrihalogeniden und Tetrapropylammoniumhalogenid verschiedener Halogene in Methylenchlorid oder -bromid hergestellt (KIDD und TRUAX [27]). Die Zugabe des Alkylammonium-Salzes verringert den Austausch derart, daß unterschiedliche ^{27}Al-Linien für die verschiedenen gemischten Ionen beobachtet werden können, wobei das Solvens zusätzlich als Halogenid-Spender fungiert. So können alle Komplexe $[AlX_nX'_{4-n}]^-$ und $[AlX_2X'X'']^-$ in Lösung geeigneter Zusammensetzung ermittelt werden (mit Cl^-, Br^- und J^- als X, X' und X''). Die Linienbreiten der gemischten Komplexe waren noch größer als die der symmetrischen AlX_4^--Ionen, deren Linienbreite mit steigender Ionenmasse zunahm. Aus Abb. 2 geht hervor, daß die chemischen Verschiebungen von ^{27}Al der Reihe $[AlCl_nJ_{4-n}]^-$ keine lineare Funktion von n sind, so daß der Beitrag jedes Halogens auf der Natur der anderen Substituenten beruht.

Das AlJ_4^--Ion ist - entgegen den Erwartungen, die sich auf Überlegungen in bezug auf Elektronegativität oder Kovalenz

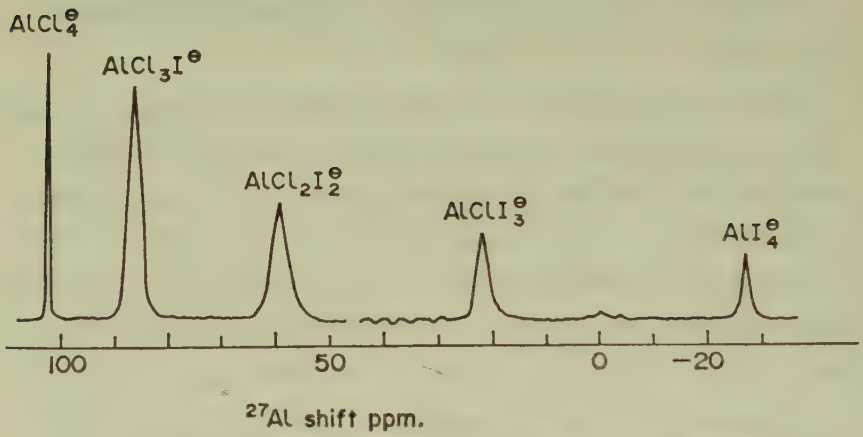


Abb. 2: Chemische Verschiebungen der gemischten Tetrahalo-Aluminate des Typs $[AlCl_nJ_{4-n}]^-$ (nach [27])

stützen, - das am meisten abgeschirmte Ion. Die ist im nephelauxetischen Effekt des Jodidions begründet, der den Wert $1/r^3$ in der RAMSAY-Gleichung für die paramagnetische Abschirmung reduziert [28]. - Die hieraus erhaltene große Differenz der chemischen Verschiebung zwischen $AlCl_4^-$ und AlJ_4^- von 129 ppm gab Hinweise für die eindeutige Zuordnung einzelner bei hohen Feldern beobachteter Linien dieser Arbeit (s.u.).

Diese Ergebnisse konnten durch JONES [29] sowie HARAGUCHI und FUJIWARA [30] bestätigt und erweitert werden. Sie bestimmten die chemischen Verschiebungen einer Reihe von Komplexen des Typs AlL_6^{3+} (L = C_2H_5OH, C_3H_7OH, CH_3CN, CH_2=CHCN, C_6H_5CN und C_2H_5NCS), AlL_4^- (L = H^-, OH^-, Cl^-, Br^- und J^-), AlX_3L [X = Cl^-, Br^-, J^-; L = $(C_2H_5)_2O$, C_6H_6] und Al_2R_3 (R = Äthyl). - Oktaedrisch koordiniertes Aluminium weist im Mittel um 100 ppm zu höheren Feldern verschobene Resonanzlinien auf als Aluminium

in tetraedrischen Komplexen. Eine Ausnahme bilden Jod-Komplexe des Typs AlX_4^-, die ähnliche chemische Verschiebungen aufweisen wie oktaedrische Komplexe (s.o.).

CREA und LINCOLN [31] untersuchten die Solvatation von $[Al(TMP)_6](ClO_4)_3$ in TMP, TMP-Aceton-, TMP-H_2O- und TMP-Aceton-H_2O-Gemischen. In reinem TMP fanden sie in Übereinstimmung mit den Ergebnissen für andere organische Liganden eine oktaedrische Koordination am Al^{3+}-Ion. - Im ^1H-Spektrum ist das Dublett für koordiniertes TMP um 0,35 ppm gegenüber dem reinen Lösungsmittel zu tieferen Feldern hin verschoben, wobei auch bei 35°C noch keine Austauschverbreiterung festgestellt werden konnte.

FRANKEL und DANIELSON [32] untersuchten daraufhin die Kinetik des Solvensaustausches des gleichen Komplexes in TMP und in Nitromethan-TMP-Gemischen zwischen 47 und 56°C und erhielten für die Geschwindigkeitskonstante k(25°) einen Wert von 0,36 sec^{-1} ($\Delta H^{\neq}$ = 20,8 kcal/mol, $\Delta S^{\neq}$ = 8,3 cal/grad mol). Diese Werte stimmen fast völlig überein mit den entsprechenden Daten für den DMSO-Austausch am $[Al(DMSO)_6]^{3+}$-Komplex (s.o. [21]).

Eine Reihe von Daten über Austauschkinetik und Solvatationszahlen sind für Kationen in reinen und gemischten (wäßrigen) Lösungsmitteln von DELPUECH et al. [33a-e] bestimmt worden. Am häufigsten wurden Lösungen von Al^{3+}, Ga^{3+}, Be^{2+} und Mg^{2+} untersucht und für Be^{2+} die Koordinationszahl vier, für die übrigen Ionen fast immer sechs gefunden.

H. SCHNEIDER [34] untersuchte die Solvatation von Aluminiumchlorid in rein organischen Lösungsmitteln, deren eine Komponente zumeist Acetonitril war. In den Gemischen Acetonitril-Di-

methylsulfoxid, Acetonitril-Hexamethylphosphorsäuretriamid und Acetonitril-Äthylencarbonat fand er eine zusätzliche Aufspaltung der Resonanzlinien von koordinativ gebundenen Solvensmolekülen, die verschieden solvatisierten Spezies zugeordnet werden konnten. - Eine Fülle von Komplexen konnte von E. SCHIPPERT [35] im System Aluminiumchlorid-Nitromethan-N,N-Dimethylformamid durch ^{1}H und ^{27}Al NMR-Messungen nachgewiesen werden; zusätzlich wurde der Austausch der verschiedenen Liganden am Al^{3+} bestimmt.

GUDLIN und SCHNEIDER [36] berichten über ^{27}Al-NMR-Messungen und Komplexbildung mit gemischten Liganden an Al(III) bei niedrigen Konzentrationen (0,013 m) im System $Al(ClO_4)_3$-Dimethylsulfoxid-N,N-Dimethylformamid. Ihnen gelang es, durch eine besondere Meßanordnung, ausgehend von der Spezies $Al(DMSO)_6^{3+}$, bei zunehmender DMF-Konzentration alle sieben möglichen Komplexe $Al(DMSO)_{6-z}(DMF)_z^{3+}$ $(z = 0,1,\ldots,6)$ zu beobachten. Fünf Gleichgewichtskonstanten konnten auf Grund der Gleichung

$$Al(DMSO)_{7-z}(DMF)_{z-1}^{3+} + Al(DMSO)_{5-z}(DMF)_{z+1}^{3+} \rightleftharpoons 2\,Al(DMSO)_{6-z}(DMF)_z^{3+}$$

bestimmt werden.

Ausgangspunkte dieser Arbeit waren die von SCHNEIDER et al. beobachteten und interpretierten Phänomene sowie erste Messungen von DELPUECH et al. [37] an Aluminiumkomplexen mit Trimethylphosphat (TMP) und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) als Liganden. DELPUECH erhielt in Lösungen von $[Al(TMP)_6](ClO_4)_3$ in Nitromethan ein scharfes ^{27}Al-Linienspektrum bei $0^{o}C$. Die relativen Linienintensitäten der sieben Resonanzlinien von 1:6:15:

20:15:6:1 ließen auf eine symmetrische oktaedrische Anordnung der Liganden um das Zentralatom schließen. Die Kopplungskonstante J_{P-Al} betrug 19,5 Hz bei einer Meßfrequenz von 22,63 MHz. Gleiche Messungen an $[Al(HMPT)_4](ClO_4)_3$ in Nitromethan erbrachten bei -32°C ein scharfes Quintuplett mit J_{P-Al} = 30 Hz.

Kurz nach Beendigung des experimentellen Teils dieser Arbeit erschien von DELPUECH et al. [38] eine weitere Veröffentlichung zu diesem Thema. Es wurden Aluminiumkomplexe mit den Liganden Trimethylphosphat, Triäthylphosphat, Dimethylmethylphosphonat $[CH_3PO(OCH_3)_2]$, Diäthyläthylphosphonat, Dimethylhydrogenphosphit $[(CH_3O)_2POH]$ und Hexamethylphosphorsäuretriamid hinsichtlich ihres Solvatationsverhaltens gegenüber geringen Wasserkonzentrationen in Nitromethan untersucht. Ferner wurden die kinetischen Parameter des Solvensaustausches der einzelnen Komplexe ermittelt: für TMP ergab sich $k(25^o)$ zu 0,38 sec^{-1} ($\Delta H^{\neq}$ = 23,5 kcal/mol, $\Delta S^{\neq}$ = 18,2 eu) und für HMPT war $k(25^o)$ = $4{,}8 \cdot 10^3\ M^{-1}\ sec^{-1}$ ($\Delta H^{\neq}$ = 7,7 kcal/mol, $\Delta S^{\neq}$ = - 10,2 eu).

Die große Abweichung der Werte für HMPT gegenüber den anderen diskutierten Parametern liegt wahrscheinlich an den nicht näher zu bestimmenden Verunreinigungen, die nur Messungen zwischen -25 und +5°C zulassen; eigene ^{27}Al-Messungen (s. Kap. 6) ergaben bereits bei Zimmertemperatur ein einwandfreies Quintuplett für den Komplex $[Al(HMPT)_4]^{3+}$.

5. Experimenteller Teil

Nach einer Reihe von Experimenten hat sich herausgestellt, daß auf eine gründliche Reinigung fast sämtlicher zur Herstellung der Komplexe und Lösungen benutzter Chemikalien nicht verzichtet werden darf, da im anderen Fall Linienverbreiterungen und ein Fehlen der Aufspaltung in ^{27}Al-Spektren sowie im Extremfall überhaupt keine Resonanzlinien auftreten. - Unverändert wurden folgende Reagenzien benutzt:

Aluminiumperchlorat Octahydrat purum	FLUKA A.G.
Orthoameisensäuretriäthylester z. Synth.	MERCK-SCHUCHARDT
2,2-Dimethoxypropan z. Synth.	MERCK-SCHUCHARDT
Aceton z. Analyse	BAKER
Diäthyläther wasserfrei z. Analyse	BAKER

Speziellen Reinigungsverfahren wurden dagegen die unten angegebenen Lösungsmittel unterworfen:

Nitromethan z. Synth.	MERCK-SCHUCHARDT
Hexamethylphosphorsäuretriamid z. Synth.	"
Trimethylphosphat z. Synth.	"
Dimethylsulfoxid z. Analyse	"

5-1. Reinigung der Lösungsmittel [39]

Nitromethan wurde mit je 150 ml Molekularsieb 3 Å (Perlform, MERCK-SCHUCHARDT) je Liter im Vakuum über eine 60 cm Vigreux-Kolonne mit verspiegeltem Vakuummantel (Ø 1 cm) destilliert, wobei das erste und das letzte Viertel des Destillates verworfen wurden. Nach einer zusätzlichen dynamischen Trocknung über eine mit neutralem Al_2O_3 (Aktivität I) gefüllten

Glassäule (Länge 40 cm, Ø 2 cm) wurde nochmals über Molekularsieb 3 Å destilliert. Das praktisch wasserfreie Endprodukt war farblos und wies einen Brechungsindex von n_D^{20} = 1,3820 (Literaturwert 1,3812) auf.

Hexamethylphosphorsäuretriamid wurde zuerst dynamisch vorgetrocknet (Glassäule, Länge 40 cm, Ø 2 cm; Trockenmittel neutrales Al_2O_3, Aktivität I) und anschließend im Vakuum mit Molekularsieb 10 Å Pulverform über die oben erwähnte Vigreux-Kolonne destilliert. Die mittlere Fraktion wies einen niedrigeren Brechnungsindex auf (n_D^{20} = 1,4584) als das später von H. SCHNEIDER übernommene HMPT, welches im Vakuum über CaH_2 gereinigt wurde (n_D^{20} = 1,4590; Literaturwert 1,4588).

Dimethylsulfoxid wurde dynamisch über eine Säule mit Molekularsieb 4 Å (Länge 100 cm, Ø 2 cm) vorgetrocknet und im Vakuum destilliert (n_D^{20} = 1,4790; Literaturwert 1,4783).

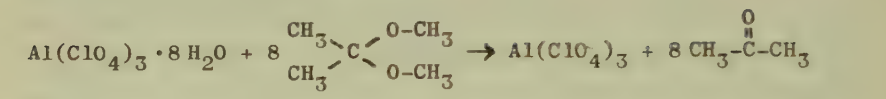
Trimethylphosphat wurde zweimal hintereinander im Vakuum über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Jeweils die beiden mittleren Fraktionen kamen zur Anwendung (n_D^{20} = 1,3965; Literaturwert 1,3967).

5-2. Darstellung der Komplexverbindungen

Für alle drei verwendeten komplexen Aluminiumsalze $[Al(HMPT)_4](ClO_4)_3$, $[Al(TMP)_6](ClO_4)_3$ und $[Al(DMSO)_6](ClO_4)_3$ kam das gleiche Darstellungsverfahren zur Anwendung:

Man löst 0,05 Mol Aluminiumperchlorat-Octahydrat in 20 ml Aceton, das mit einem 40 %igen Überschuß an 2,2-Dimethoxypropan versetzt wird. Dies bewirkt eine vollständige Umsetzung

des enthaltenen Wassers nach

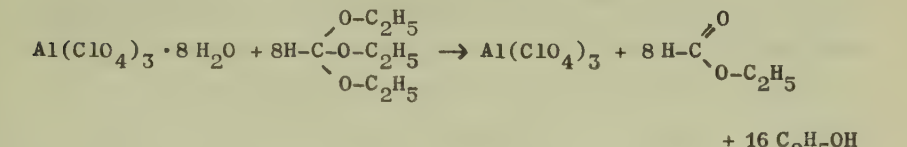


Nach zweistündigem Rühren wird der entsprechende Komplexbildner in etwa 40 %igem Überschuß hinzugesetzt, gerührt und anschließend mit viel Diäthyläther versetzt, worauf ein voluminöser Niederschlag ausfällt. Man läßt absetzen, dekantiert und versetzt erneut mit Äther. Dieser Vorgang wird ungefähr zehnmal wiederholt, bis man sicher sein kann, daß durch das wiederholte Auswaschen nur noch Spuren an Lösungsmittel und Komplexbildner vorhanden sind. Anschließend wird im Vakuum zur Trockne abgesaugt (Ausbeute in jedem Fall $\geq$ 98 %). Wegen einiger in der Literatur angezeigter Unfälle im Umgang mit Perchlorat-Komplexen [40] sollte man sofort in Nitromethan lösen, wobei allerdings das DMSO-Salz nur eine Löslichkeit von 0,013 Mol/1000 g Nitromethan bei T = 20°C aufweist.

Ein Nachteil dieser von DONOGHUE und DRAGO [16] für HMPT beschriebenen Methode besteht in der auftretenden starken Gelbfärbung der Lösung, die sich auch auf die Farbe des Komplexsalzes auswirkt und beim Lösen in Nitromethan nicht in jedem Fall saubere Lösungen ergibt. Diese dunkeln mit der Zeit nach und haben durch nicht näher identifizierbare Reaktionsprodukte einen starken Einfluß auf die ^{27}Al-NMR-Spektren. - Der Vorzug wurde deshalb einer anderen Methode gegeben, die auf dem gleichen Prinzip beruht (chemische Umsetzung des Wassers) und gleichzeitig eine Einsparung an der Menge des verwendeten Komplex-

bildners erbrachte [20].

Hierzu gibt man in einem Glaskolben auf je 0,01 Mol Aluminium-perchlorat-Octahydrat einen 40%igen Überschuß an der notwendigen Menge (0,08 Mol) Orthoameisensäuretriäthylester (Orthoformiat), das sich nach der Gleichung



$$Al(ClO_4)_3 \cdot 8\,H_2O + 8\,H\text{-}C(O\text{-}C_2H_5)_3 \rightarrow Al(ClO_4)_3 + 8\,H\text{-}C(=O)\text{-}O\text{-}C_2H_5 + 16\,C_2H_5OH$$

umsetzt. Gleichzeitig gibt man die stöchiometrische Menge an Komplexbildner hinzu und rührt zwei Stunden. Anschließend verfährt man wie oben beschrieben. - Diese Methode hat den Vorteil, daß die erhaltenen Salze immer reinweiß sind und die analytischen Werte einer komplexometrischen Aluminiumbestimmung den theoretischen entsprechen. Weiteres Kriterium für die Reinheit war das ^{27}Al-NMR-Spektrum.

5-3. Arbeitstechniken

Alle Arbeiten wurden in einem Handschuharbeitskasten (MECA-PLEX) durchgeführt, durch den ständig ein Strom von getrocknetem Stickstoff geleitet wurde. Dadurch konnte die Aufnahme von Wasser durch die hygroskopischen Komplexverbindungen sowie durch die Lösungsmittel (besonders Dimethylsulfoxid) praktisch völlig vermieden werden.

Die Lösungen, die zur Messung verwendet werden sollten, wurden durch Zusammengeben genau gewogener Anteile der Ausgangslösungen mit definiertem Salzgehalt hergestellt. Es wurde hier-

bei darauf geachtet, daß sich durch das Mischen die Gesamtkonzentration an Al^{3+} nicht veränderte. Alle Konzentrationsangaben sind in Mol Salz / 1000 g Lösungsmittel (m) zu verstehen.

5-4. Aufnahmetechniken

Sämtliche ^{27}Al-NMR-Spektren wurden mit einem BRUKER HFX-90 Kernresonanzspektrometer aufgenommen, das mit der Aluminium-27 Resonanzfrequenz von 23,45 MHz arbeitete. Diese Frequenz wurde mit Hilfe eines Frequenz-Generators (SCHOMANDL-Dekade) extern erzeugt, die Feldstärke des Magnetfeldes blieb unverändert mit 21,138 kGauss. Wegen der schwachen Signale war es notwendig, das Feld mit hoher Genauigkeit zu stabilisieren, um sie akkumulieren zu können. Als Lock-Substanz diente in den meisten Fällen das 90 MHz ^{1}H-Signal des Nitromethans (innerer Standard), ansonsten Tetramethylsilan (TMS) als externer Standard. Hierzu wurde das TMS in 5 mm-Kernresonanzröhrchen eingeschmolzen, die durch zwei Teflonringe konzentrisch in den 10 mm Präzisionsproberöhrchen (STOHLER) gehalten wurden. Die continuous-wave-Spektren wurden bis zu 256mal mit Hilfe eines CAT akkumuliert, was einem Zeitaufwand von fast fünfzehn Stunden für eine Messung entsprach. - Eine detaillierte Beschreibung der elektronischen Grundlagen für die spezielle Meßtechnik ist durch D. GUDLIN in Vorbereitung.

Zur Flächenbestimmung der Spektren wurden die Linien ausgeschnitten und gewogen. Im Falle von Überlappungen wurde ein graphisches "Subtraktionsverfahren" angewendet, indem das überlagerte Signal in die Summe von zwei oder mehr ungestörten LORENTZ-Funktionen zerlegt wurde. Dieses Verfahren war deshalb

fast immer erfolgreich, weil meistens eine Hälfte des Signals als nahezu nicht überlagert angesehen werden konnte.

Die Ungenauigkeit der Flächenbestimmung jeder einzelnen Linie war absolut kleiner als 3 % der Gesamtfläche der Spektren, d.h., bei großen Linien lag der relative Fehler unter 6 %, während er bei relativ kleinen und breiten Linien bis zu 100 % betragen konnte.

6. Untersuchung der Solvatation von Aluminium(III) in Gemischen von HMPT und DMSO

6-1. Das System $[Al(HMPT)_4](ClO_4)_3 + [Al(DMSO)_6](ClO_4)_3$ in Nitromethan

Erster Gegenstand der Diskussion sollen Gemische der beiden Komplexe $[Al(HMPT)_4](ClO_4)_3$ und $[Al(DMSO)_6](ClO_4)_3$ in Nitromethan sein. Hierbei kann angenommen werden - gestützt auf vorliegende Ergebnisse [35] -, daß bei einer ausreichenden Menge starker Komplexbildner keine Wechselwirkung des Aluminium(III) Ions mit Nitromethan (NM) auftritt. Da das inerte Lösungsmittel in einem großen Überschuß vorliegt, kann zur Stabilisierung des Magnetfeldes das 60 MHz ^{1}H-Signal des CH_3-NO_2 benutzt werden.

Durch die geringe Löslichkeit des DMSO-Komplexes bedingt, konnten die Messungen nur in sehr verdünnten Lösungen durchgeführt werden, deren Gehalt der Sättigungskonzentration des Dimethylsulfoxid-Salzes in NM bei 20°C (0,013 Mol / 1000 g NM) entsprach [36]. ^{27}Al-NMR-Messungen bei derartig geringen Konzentrationen wurden bisher erst einmal von GUDLIN und SCHNEIDER [36] durchgeführt und stellen entsprechend hohe Ansprüche an die Feldhomogenität, da ein Spektrum bis zu 256mal akkumuliert werden muß, was einer Meßzeit von ungefähr fünfzehn Stunden entspricht.

In Abb. 3 werden zusammenfassend die Ergebnisse von vier ausgewählten Mischungen und einer reinen Ausgangslösung ($[Al(HMPT)_4](ClO_4)_3$ in NM) dargestellt (siehe S. 27).

Deutung der ^{27}Al-Spektren: Das Quintuplett (Linienintensi-

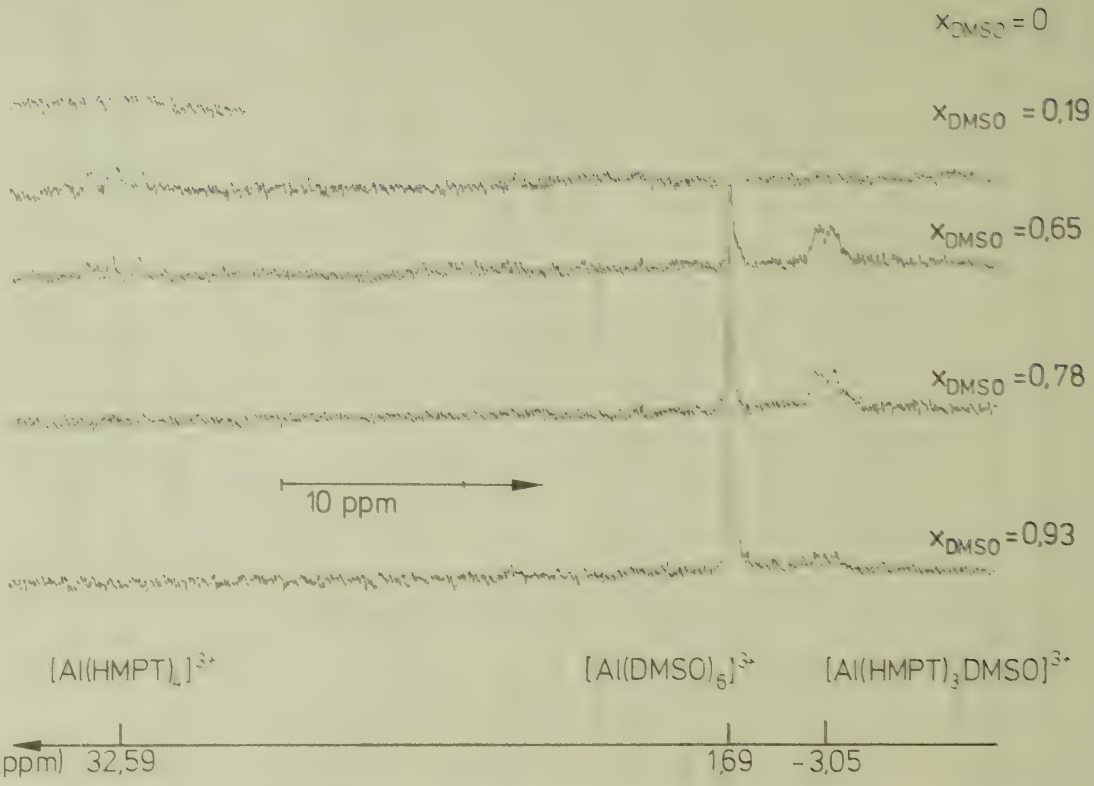


Abb. 3: ^{27}Al-Spektren des Systems $[Al(HMPT)_4](ClO_4)_3 + [Al(DMSO)_6](ClO_4)_3$ in Nitromethan

täten 1:4:6:4:1) bei δ = 32,59 ± 0,02 ppm zeigt den Komplex $[Al(HMPT)_4]^{3+}$ an [37,38]; die durch den 31-Phosphor-Kern (Spin I = 1/2) hervorgerufene Spin-Spin-Aufspaltung weist eine Kopplungskonstante von J_{Al-P} = 30,5 Hz auf; die Halbhöhenbreiten der einzelnen Resonanzlinien betragen Δ = 5 Hz.

Hier wie im folgenden werden sämtliche chemischen Verschiebungen der ^{27}Al-NMR-Spektren auf die Resonanzlinie des Hexaquoaluminium(III)-Ions einer 0,1 molaren Lösung von $Al(ClO_4)3$ in Wasser bezogen, wobei positive Werte auf Verschiebungen zu tieferem Feld, negative auf Verschiebungen zu höherem Feld zu beziehen sind. Die Kalibrierung erfolgt dabei durch Tetramethylsilan (TMS) als externem Standard, so daß bei der Umrechnung der chemischen Verschiebungen δ der durch den Nitromethan-^{1}H-Lock gewonnenen Werte die unterschiedlichen magnetischen Volumensuszeptibilitäten χ_v der Lösungsmittel berücksichtigt werden müssen.

Zur tatsächlichen Entfernung δ_{korr} des ^{27}Al-Signals des Komplexes $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ vom internen TMS-Signal gegenüber der scheinbaren (unkorrigierten) Verschiebung δ_{sch} gilt:

$$\delta_{korr} = \delta_{sch} + \frac{2}{3}\pi\,(\chi_{vTMS} - \chi_{vH_2O}) - F \ .$$

Hierin bedeutet F ein Korrekturglied, durch das die unterschiedlichen Resonanzfrequenzen (für ^{1}H 90 MHz, für ^{27}Al 23,45 MHz) mit in der Rechnung berücksichtigt werden. - Setzt man die entsprechenden Zahlenwerte ein [31], erhält man

$$\delta_{korr} = 8{,}478 + \frac{2}{3}\pi\,(-0{,}543 + 0{,}721) - F \quad \text{ppm},$$

$$\delta_{korr} = 8{,}85 - F \quad \text{ppm} \ .$$

Wie aus der unten gezeigten Skizze (Abb. 4) ersichtlich, ergibt sich damit die gesuchte chemische Verschiebung δ einer Al-Spezies zur Referenzlinie aus der bei internem ^{1}H-Lock (NM) erhaltenen experimentellen Verschiebung δ_{exp} unter erneuter Berücksichtigung von F zu

$$\delta = (\delta_{exp} + F) - (\delta_{korr} + F - 4{,}33) \quad \text{ppm},$$
$$\delta = \delta_{exp} - 4{,}52 \quad \text{ppm},$$

worin der Zahlenwert 4,33 die chemische Verschiebung des NM gegenüber dem TMS-Signal bedeutet.

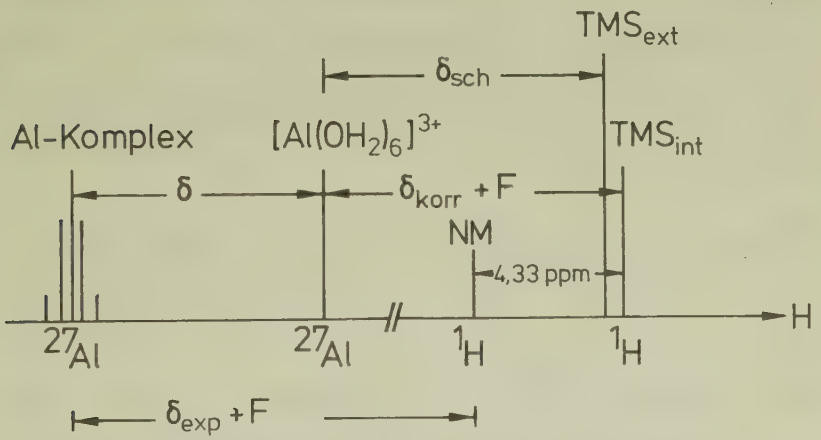


Abb. 4: Übersicht zur Berechnung der chemischen Verschiebungen

In entsprechender Weise werden die Volumensuszeptibilitätskorrekturen bei den im folgenden beschriebenen Systemen angewandt.

Durch die Erhöhung der Elektronendichte am Aluminium(III)-Ion durch den koordinierenden Sauerstoff der sechs Dimethyl-

sulfoxid-Moleküle und die damit verbundene starke Abschirmung ist die scharfe Resonanzlinie (volle Halbhöhenbreite Δ = 3,5 Hz) des Komplexes $[Al(DMSO)_6]^{3+}$ um 30,9 ppm gegenüber dem Quintuplett (gemessen von der mittleren Spitze aus) zu höheren Feldstärken hin verschoben; sie liegt bei δ = 1,69 $\pm$ 0,02 ppm. Noch weiter zum Bereich hoher Felder hin verschoben liegt bei - 3,05 $\pm$ 0,03 ppm eine breite Linie (Δ = 32 Hz), deren Intensität bis zu mittleren Molverhältnissen $R_{DMSO} = [DMSO]/[Al^{3+}]$ ansteigt, dann jedoch wieder abnimmt.

Ihr muß ein Komplex $[Al(DMSO)_x(HMPT)_y]^{3+}$ mit x + y = 4 zugeordnet werden, da ein Gleichgewicht, das zu einer oktaedrisch koordinierten Spezies führen würde, aus Gründen der sterischen Hinderung sowie aus Mangel an freiem Liganden nicht möglich ist. Dieser Tatbestand soll an dem folgenden allgemeinen Gleichgewicht diskutiert werden:

$$a\,[Al(DMSO)_6]^{3+} + b\,[Al(HMPT)_4]^{3+} \rightleftharpoons (a+b)\,[Al(DMSO)_x(HMPT)_y]^{3+} + \big(6a - (a+b)\,x\big)\,DMSO + \big((4\,b - (a+b)\,y\big)\,HMPT$$

Wie bereits von FRATIELLO et al. [41] und DELPUECH [33a] nachgewiesen wurde, treten bei der konkurrierenden Solvatation von Al^{3+} in Wasser-HMPT-Gemischen nur Komplexe der Zusammensetzung $[Al(OH_2)_v(HMPT)_w]^{3+}$ mit $v \geq 4$ und $w \leq 2$ auf, so daß analog dazu sowie in Übereinstimmung mit den weiter oben (S.12) diskutierten Ergebnissen alle gemischten Komplexe mit $x \leq 3$ und $y \geq 3$ ausgeschlossen werden müssen. Als weitere Bedingungen müssen sowohl der Ausdruck $\big(6\,a - (a+b)\,x\big)$ als auch $\big(4\,b - (a+b)\,y\big)$ stets positiv oder Null sein, da entsprechend der Ausgangsbedingun-

gen freies Lösungsmittel nur auf der rechten Seite des Gleichgewichts auftreten darf. Hinzu kommt, daß freies HMPT ohne freies DMSO nicht vorkommen sollte, da wegen der sehr starken komplexierenden Eigenschaften des HMPT (siehe Kapitel 4) mindestens ein DMSO-Molekül aus der innersten Solvathülle eines Kation-Komplexes ausgetauscht werden würde. - Unter diesen Voraussetzungen findet sich keine Zahlenkombination a und b, die mit den genannten Randbedingungen einen oktaedrischen gemischten Komplex für $x+y = 6$ zuließe.

Für das Gleichgewicht mit einem gemischten tetraedrischen Komplex ($x+y = 4$) müssen die Überlegungen in gleicher Weise angestellt werden. Es sind hier jedoch von vornherein die rein statistisch möglichen Komplexe $[Al(DMSO)_3HMPT]^{3+}$ und $[Al(DMSO)_2(HMPT)_2]^{3+}$ auszuschließen, weil ihre Resonanzlinien (siehe Abschnitt 6-2) bei höheren Feldern liegen müssen.

Als mit dem vorhandenen Material am einfachsten zu erklärender Komplex muß daher $[Al(HMPT)_3DMSO]^{3+}$ angenommen werden, der aus dem Gleichgewicht

$$[Al(DMSO)_6]^{3+} + 3\,[Al(HMPT)_4]^{3+} \rightleftharpoons 4\,[Al(HMPT)_3DMSO]^{3+} + 2\,DMSO$$

hervorgeht. Der Lösungsmittelaustausch zwischen gebundenem und freiem DMSO sollte zusammen mit einer asymmetrischen Umgebung des Quadrupolkerns eine Verbreiterung des theoretisch resultierenden Quadrupletts hervorrufen, und tatsächlich kann die Struktur der Resonanzlinie im ^{27}Al-Spektrum auf diese Weise gedeutet werden (siehe Abb. 2).

Eine weitere Möglichkeit zur Realisierung des tetraedri-

schen Mischkomplexes besteht in dem Gleichgewicht

$$[Al(DMSO)_6]^{3+} + [Al(HMPT)_4]^{3+} \rightleftharpoons [Al(HMPT)_3DMSO]^{3+} + [Al(DMSO)_5HMPT]^{3+}.$$

In den ^{27}Al-Spektren sollten die Solvate als Quadruplett und als Dublett zu sehen sein; da nur eine zusätzliche Resonanzlinie ausgemacht wurde, müßte bei einem derartigen Gleichgewicht das Dublett genau mit den beiden mittleren Linien des Quadrupletts zusammenfallen, dazu wären jedoch gleiche Kopplungskonstanten notwendig. Eine solche Möglichkeit erscheint wegen der notwendigen Übereinstimmung zweier unabhängiger Parameter sowie der bisherigen Erfahrung nach als sehr unwahrscheinlich.

Deutung der ^1H-Spektren: Die eindeutige Charakterisierung des Komplexes sollte mit Hilfe der ^1H-NMR-Spektren möglich sein. Bei der Untersuchung der entsprechenden Lösungen ergab sich jedoch, daß die Protonenresonanzlinie des Nitromethans, die als Lock benutzt wurde, zu nahe an den Resonanzlinien der einzelnen Komplexe lag, deren Intensität außerdem durch die hohe Verdünnung gegenüber dem Rauschen nur wenig größer war. Auch mit Benzol als externem Standard konnten keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden. Erst bei Verwendung von Nitromethan-d_3 als Lösungsmittel konnte - bei externem Benzol-Lock - durch 256maliges Akkumulieren das Signal/Rausch-Verhältnis wesentlich verbessert werden (siehe Abb. 5).

Koordiniertes HMPT erscheint im Protonenspektrum nur an einer Stelle: das Dublett (J_{H-P} = 10 Hz) bei $\delta = 3{,}13 \pm 0{,}02$

ppm zeigt den tetraedrischen Komplex $[Al(HMPT)_4]^{3+}$ an und ist gleichzeitig dem HMPT im gemischten Komplex $[Al(HMPT)_3DMSO]^{3+}$ zuzuordnen.

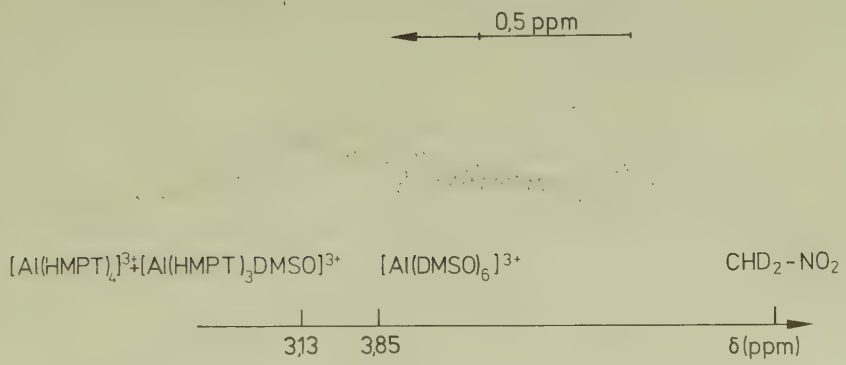


Abb. 5: ^{1}H-Spektrum eines Gemisches von $[Al(HMPT)_4](ClO_4)_3$ und $[Al(DMSO)_6](ClO_4)_3$ in Nitromethan-d_3

Die diesem Komplex entsprechende Resonanzlinie für koordiniertes DMSO kann wegen der geringen Intensität im Spektrum nicht lokalisiert werden. Das gleiche gilt für das Signal des freien DMSO, welches um 0,51 ppm zu höherem Feld hin verschoben auftauchen müßte bezogen auf die bei $\delta = 3{,}85 \pm 0{,}02$ ppm gelegene Linie für den Komplex $[Al(DMSO)_6]^{3+}$.

Eine quantitative Auswertung der Spektren durch Ausschneiden und Wiegen der einzelnen Resonanzlinien ist zur Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen nicht möglich, da bei den ^{27}Al-Spektren die Linien für den Komplex $[Al(HMPT)_4]^{3+}$ sowie verschiedene Linien der Protonenspektren nicht mehr beobachtet werden können.

Trotz fehlender Informationen erhält man ein überschauba-

res Bild, wenn die Verteilung der Komplexe in Abhängigkeit der relativen Linienintensitäten und des Molenbruchs einer Komponente aufgetragen wird. Die theoretischen Werte für die Wahrscheinlichkeit, mit der ein oktaedrischer Komplex im Gleichgewicht mit allen statistisch möglichen auftritt, wird durch die Gleichung

$$Y_{AlL_zK_{6-z}} = x_L^{\,z}(1-x_L)^{6-z}\frac{6!}{z!(6-z)!}$$

beschrieben. Für einen tetraedrischen Komplex gilt entsprechend:

$$Y_{AlL_zK_{4-z}} = x_L^{\,z}(1-x_L)^{4-z}\frac{4!}{z!(4-z)!}$$

Die für die verschiedenen Molenbrüche x_{DMSO} für Y_{AlD_6}, Y_{AlH_3D} und Y_{AlH_4}* erhaltenen Werte werden normiert nach

$$Y^* = \frac{Y}{\Sigma Y}$$

und in ein Diagramm eingetragen (Abb. 6).

Unter der Annahme, daß nur die drei "sichtbaren" Spezies in feststellbaren Konzentrationen auftreten, geben die Kurven die relative Verteilung der Komplexe in Abhängigkeit einer Konzentrationsgröße wieder. Der sich aus den experimentell ermittelten Daten ergebende Kurvenverlauf für die Verteilung der drei auftretenden Komplexe kann nur annähernd in ein zu Abb. 6

---

* AlD_6, AlH_3D, AlH_4: Darstellung der Komplexe (ohne Berücksichtigung der Ladung) in abgekürzter Schreibweise; D = DMSO, H = HMPT.

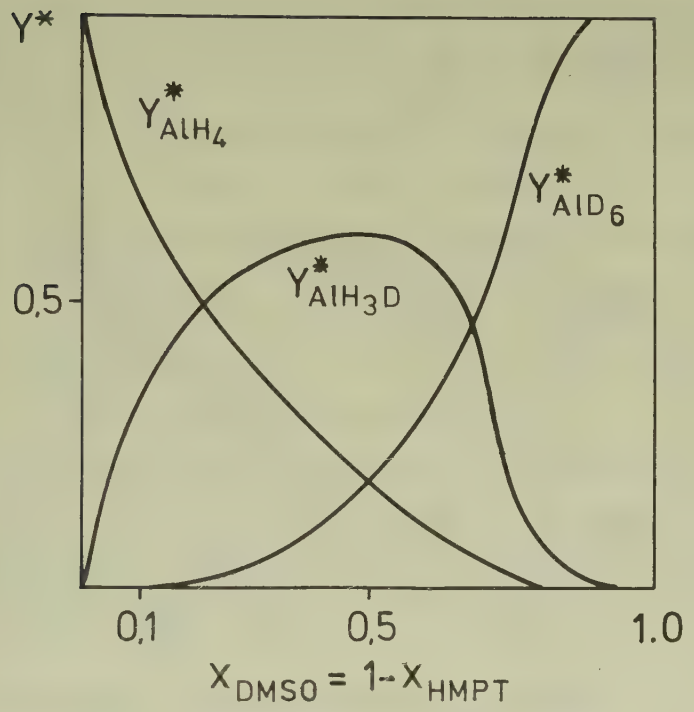


Abb. 6: Statistische Verteilung Y* der drei Komplexe AlH_4, AlH_3D und AlD_6

analoges Diagramm eingezeichnet werden. Einmal ist wegen ihrer geringen Konzentration und der fünffachen Aufspaltung der ^{27}Al-Resonanzlinie das Signal der AlH_4-Spezies zu schwach, zum anderen läßt sich aus den zur Auswertung herangezogenen ^1H-Spektren (für x_{DMSO} = 0,189 und 0,851) für die relative Intensität nur jeweils die Summe Fläche (AlH_4) + Fläche (AlH_3D) ermitteln, da keine Aufspaltung des ^1H-Signals für HMPT zu beobachten ist (siehe Abb. 5).

Die beiden in Abb. 7 durch Pfeile hervorgehobenen Punkte

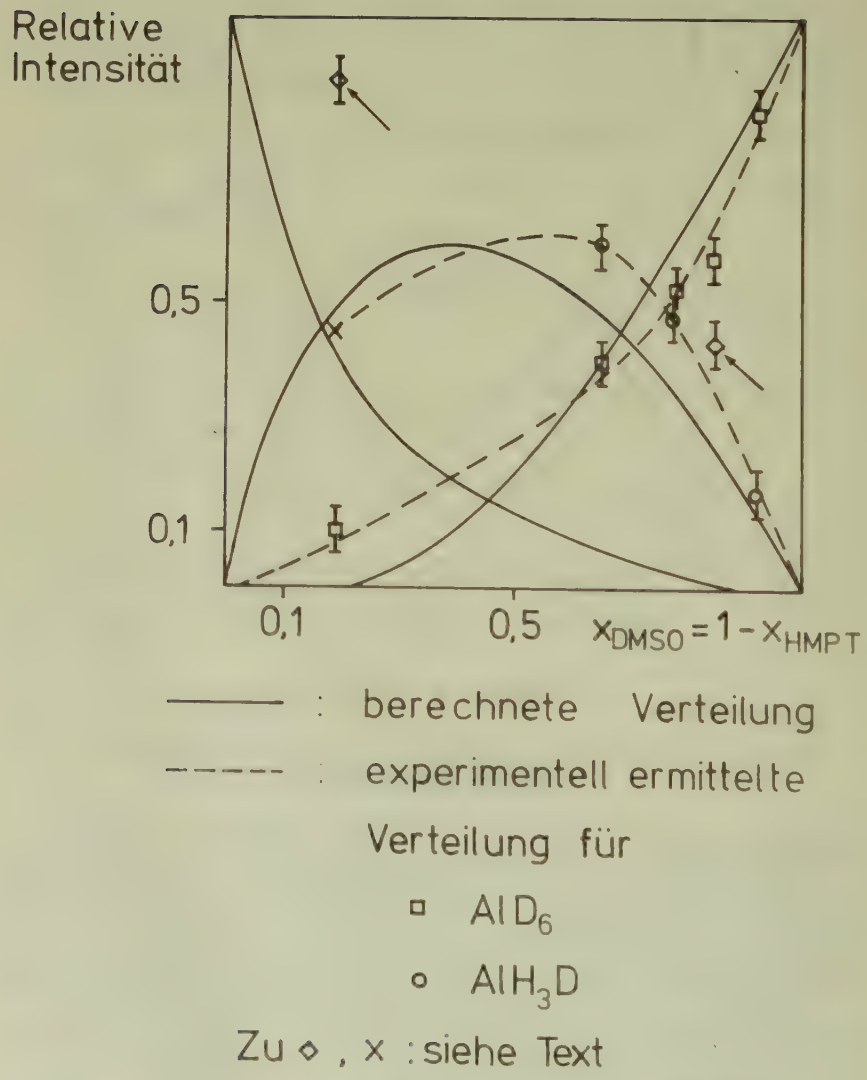


Abb. 7: Berechnete und experimentelle Verteilung der drei Komplexe AlH_4, AlH_3D und AlD_6

geben damit die relative Intensität für beide angeführten Spezies an. Nimmt man im ersten Fall (x_{DMSO} = 0,189) ein Verhältnis $[AlH_4] : [AlH_3D]$ mit 1 : 1 an, so erhält man ungefähr den Schnittpunkt der beiden Linien für die Verteilung der entsprechenden Komplexe (durch "+" kenntlich gemacht).

Im zweiten Fall (x_{DMSO} = 0,851) ist der Anteil von AlH_4 an der Gesamtfläche im Protonenspektrum wesentlich geringer als der von AlH_3D, so daß sich der Punkt im Rahmen der Fehlerbreite und nach Abzug eines kleinen Ordinatenwertes (Anteil des AlH_4) dem Kurvenverlauf gut anpaßt.

Zur rechnerischen Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen und der Brutto-Gleichgewichtskonstanten K_{brutto} werden alle Konzentrationen ausgehend von den folgenden Gleichungen durch $[AlH_4]$ ausgedrückt und in die Gleichung für K_{brutto} eingesetzt:

$$c^o_{Al} = [AlH_4] + [AlD_6] + [AlH_3D]$$

$$c^o_D = 6[AlD_6] + [AlH_3D] + [D]$$

$$c^o_H = 4[AlH_4] + 3[AlH_3D]$$

$$K_{brutto} = \frac{[AlH_3D]^4[D]^2}{[AlD_6][AlH_4]^3}$$

c^o = Einwaagekonzentrationen der entsprechenden Spezies; weitere Abkürzungen siehe Fußnote S. 34.

$$K_{brutto} = \frac{\left(\frac{1}{3}c^o_H - \frac{4}{3}[AlH_4]\right)^4 \left(c^o_D - 6\,c^o_{Al} + \frac{5}{3}c^o_H - \frac{2}{3}[AlH_4]\right)^2}{\left(c^o_{Al} - \frac{1}{3}c^o_H + \frac{1}{3}[1H_4]\right)[AlH_4]^3}$$

Durch Variieren der Werte für $[AlH_4]$ (z.B. ausgehend von einer geschätzten Konzentration von 10^{-4} Mol/l in 10^{-4} Schritten aufwärts) werden K_{brutto} und die Gleichgewichtskonzentrationen für die eingewogenen Molenbrüche $x_{DMSO} = 1 - x_{HMPT}$ berechnet.

Kriterium für die Anpassung der auf diese Weise ermittelten Kurven (siehe Abb. 7) für die Verteilung der drei Komplexe AlH_4, AlH_3D und AlD_6 über den gesamten Molenbruchbereich x_{DMSO} an die experimentellen Kurven war eine minimale Abweichung der Gleichgewichtskonstanten K_{brutto}. Die als konzentrationsunabhängig angenommene Konstante hat den Wert $K_{brutto} = (2,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} M^2$.

6-2. Das System $[Al(HMPT)_4](ClO_4)_3$ + $DMSO_{frei}$ in Nitromethan

Ausgehend von einer 0,3 molalen Lösung von $[Al(HMPT)_4](ClO_4)_3$ in Nitromethan wurden steigende Konzentrationen an freiem DMSO hinzugegeben und die ^{27}Al-Spektren bis zu 64mal akkumuliert (siehe Abb. 8).

Die Resonanzlinie bei 32,63 ± 0,03 ppm ist bei kleinen Molenbrüchen $x_{DMSO} = 1 - x_{HMPT}$ (hier 0,13) noch deutlich aufgespalten und zeigt die bekannte Form des zum Komplex $[Al(HMPT)_4]^{3+}$ gehörigen Quintupletts, während bei -3,35 ± 0,02 ppm und -9,57 ± 0,03 ppm noch zwei weitere Linien schwach zu sehen sind.

Bei höheren Molenbrüchen x_{DMSO} (hier 0,23 und 0,42) fallen die Linien des Multipletts zu einer breiten Linie zusammen, die mit steigender DMSO-Konzentration an Intensität verliert; die beiden anderen Linien (deren Flächenverhältnis über dem Molenbruch aufgetragen nicht konstant ist, sondern wächst) wer-

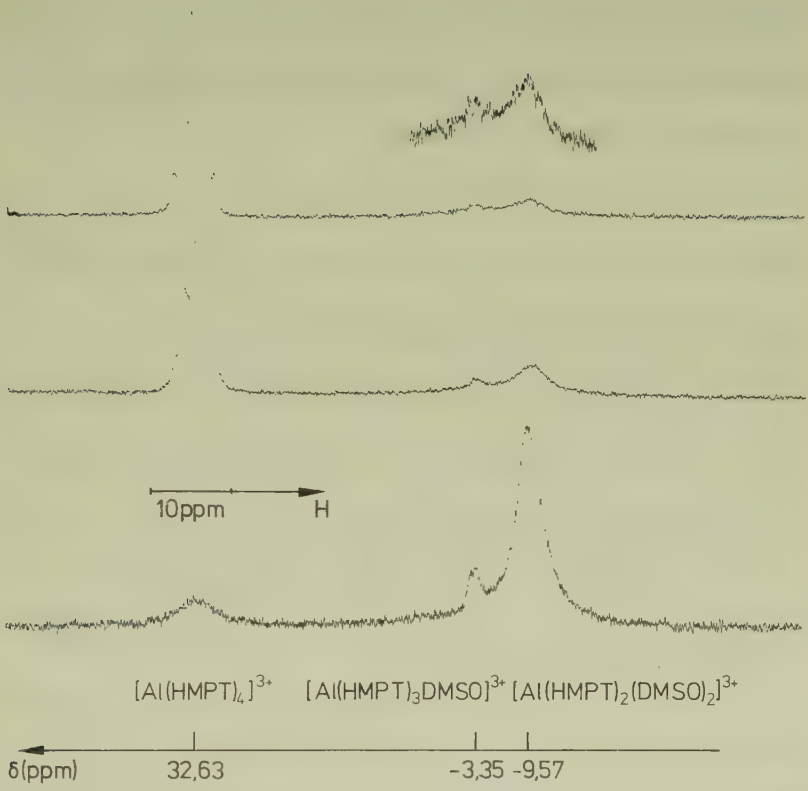


Abb. 8: ^{27}Al-Spektren des Systems $[Al(HMPT)_4](ClO_4)_3$ + $DMSO_{frei}$ in Nitromethan

den größer.

Es erscheint zunächst schwierig, diese Linien definierten Spezies zuzuordnen; vergleicht man sie jedoch mit denen des vorigen Abschnitts, so kann auf Grund der übereinstimmenden chemischen Verschiebung (die Differenz von 0,3 ppm ist auf den Konzentrationsunterschied zurückzuführen) sowie der gleichen Halbhöhenbreite Δ = 32 Hz die kleinere Resonanzlinie wiederum

dem Komplex $[Al(HMPT)_3DMSO]^{3+}$ zugeordnet werden. Es liegt nahe, den bei höherer Feldstärke absorbierenden Komplex (Δ = 88 Hz) wegen des sich ergebenden unkomplizierten Gleichgewichts als $[Al(HMPT)_2(DMSO)_2]^{3+}$ anzunehmen.

Die Disproportionierung

$$[Al(HMPT)_4]^{3+} + [Al(HMPT)_2(DMSO)_2]^{3+} \rightleftharpoons 2\,[Al(HMPT)_3DMSO]^{3+}$$

zeigt mit einer Gleichgewichtskonstanten von K = 0,05 $\pm$ 0,03 gegenüber einer Reihe weiterer möglicher Gleichgewichte die kleinste Abweichung in K. So errechnen sich z.B. bei auftretendem freien DMSO oder HMPT negative Konzentrationen hierfür oder bei dem möglichen Gleichgewicht mit dem dem Komplex $[Al(HMPT)_2(H_2O)_4]^{3+}$ analogen oktaedrischen Komplex $[Al(HMPT)_2(DMSO)_4]^{3+}$

$$[Al(HMPT)_4]^{3+} + [Al(HMPT)_2(DMSO)_4]^{3+} \rightleftharpoons 2\,[Al(HMPT)_3DMSO] + 2\,DMSO$$

Gleichgewichtskonstanten, die für die gemessenen Molenbrüche x_{DMSO} um fünf Zehnerpotenzen variieren (zwischen 10^{-2} und 10^{-7} M^2). ^{1}H-NMR-Messungen an den Lösungen ergaben keine Informationen, da neben dem nicht aufgespaltenen Dublett für koordiniertes HMPT nur eine breite Linie für das in verschiedenen Spezies koordinierte DMSO zu sehen war.

Entgegen den Aussagen von DELPUECH et al. [33e,38] sind demnach gemischte tetraedrische Komplexe mit Neutralliganden, von denen einer HMPT ist, durchaus möglich.

7. Solvatation von Aluminium(III) in Gemischen von HMPT und TMP

7-1. Das System $[Al(HMPT)_4](ClO_4)_3$ + $[Al(TMP)_6](ClO_4)_3$ in Nitromethan

Die in Nitromethan von DELPUECH et al. [37,38] bei tiefen Temperaturen erhaltenen ^{27}Al-Spektren (siehe Abb. 9) konnten wir bereits bei Zimmertemperatur beobachten. Der Grund hierfür ist in der Methode der Präparation der festen Komplexsalze zu finden (siehe praparativer Teil, Kap. 6). In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von DELPUECH (Werte in Klammern) wurden folgende Daten ermittelt:

Tabelle IV

Chemische Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten J_{P-Al} der Komplexe $[Al(HMPT)_4]^{3+}$ und $[Al(TMP)_6]^{3+}$

	δ (in ppm)	J_{P-Al} (in Hz)
$[Al(HMPT)_4]^{3+}$	32,70 ± 0,03 (34,11)	30,5 (30,0)
$[Al(TMP)_6]^{3+}$	-21,09 ± 0,02 (-20,5)	20,0 (19,5)

Der Unterschied in der chemischen Verschiebung des tetraedrischen Komplexes gegenüber Messungen in sehr verdünnten Lösungen (siehe Kap. 6) von 0,11 ppm ist auf einen Konzentrationseffekt zurückzuführen; die molale Konzentration der Ausgangslösungen dieses Systems beträgt wegen der guten Löslichkeit beider Salze in Nitromethan 0,3 Mol / 1000 g Lösungsmittel, so daß die ^{27}Al-Spektren nur bis zu 32mal akkumuliert werden mußten.

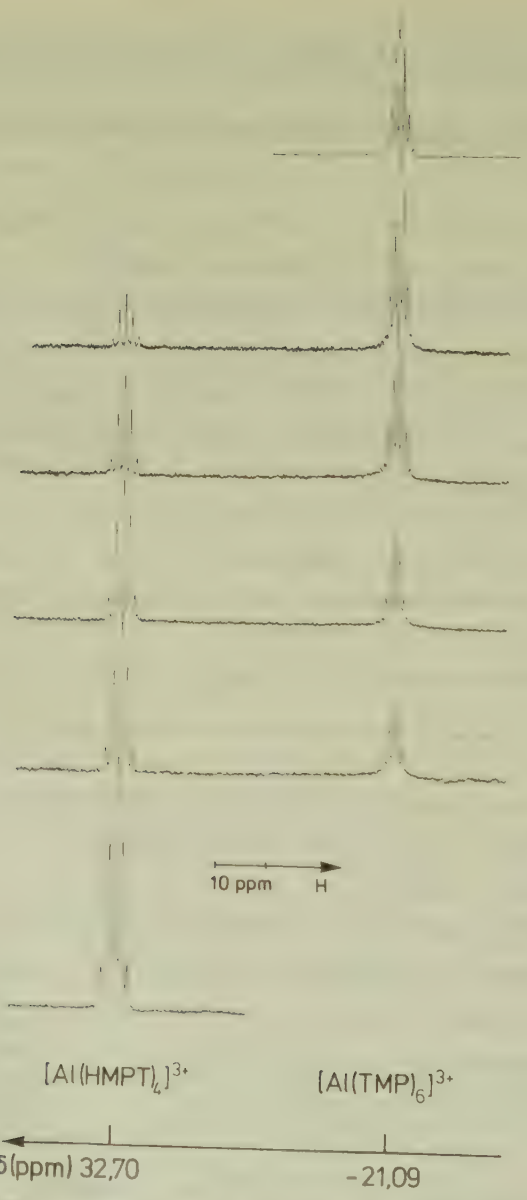


Abb. 9: ^{27}Al-Spektren des Systems $[Al(HMPT)_4](ClO_4)_3$ + $[Al(TMP)_6](ClO_4)_3$ in Nitromethan

Für das Komplexsalz $[Al(TMP)_6](ClO_4)_3$ wurde in Nitromethan nur ein scharfes Heptett erhalten (Δ = 7 Hz) mit den Linienintensitäten 1:6:15:20:15:6:1. Ein derartiges Spektrum ist ein klarer Nachweis einer oktaedrischen Anordnung von sechs äquivalenten Liganden um das Aluminium-Kation; die Aufspaltung ist in diesem Fall auf die Linear-Kombination mit den Kernspins der Phosphoratome (I = 1/2) aller sechs Liganden zurückzuführen. Entsprechend der Abhängigkeit von dem Anteil des s-Charakters der Aluminium-Atom-Orbitale nimmt die Kopplungskonstante J_{P-Al} des tetraedrischen Komplexes (s-Anteil des sp^3-Orbitals gleich 1/4) im Übergang zu dem oktaedrischen Komplex hin (s-Anteil des d^2sp^3-Orbitals gleich 1/6) einen kleineren Wert an.

Beim Mischen der Ausgangslösungen zeigten die beiden Komplexe ein völlig überraschendes und unerwartetes Verhalten: weder mit der ^{27}Al-NMR-Spektroskopie noch in den Protonenspektren waren Anzeichen für das Auftreten gemischter Solvate zu finden. Beide Multipletts blieben über den gesamten Mischungsbereich unverändert, nur das Verhältnis ihrer Flächen zueinander änderte sich im gleichen Maße wie ihr Einwaageverhältnis (siehe Tabelle V).

Die Protonenspektren (Abb. 10) zeigen für $[Al(HMPT)_4]^{3+}$ ein Dublett mit J_{P-H} = 10,2 Hz bei 2,64 $\pm$ 0,02 ppm und ein weiteres mit J_{P-H} = 11,4 Hz bei 3,91 $\pm$ 0,02 ppm für $[Al(TMP)_6]^{3+}$. Der Unterschied zu der in verdünnter Lösung (Kapitel 6) gewonnenen chemischen Verschiebung des Tetrakis(Hexamethylphosphorsäuretriamid)aluminats(III) von 0,49 ppm ist beträchtlich, kann aber auf einen Konzentrationseffekt (1,2 Gew.-% gegenüber 23 Gew.-%) zurückgeführt werden. Die in Kapitel 6 durch exter-

Tabelle V

Quotient q des aus den Spektren und der Einwaage ermittelten Verhältnisses [TMP]/[HMPT]

Lösung	$q_{Fläche}$ [TMP]/[HMPT]	$q_{Einwaage}$ [TMP]/[HMPT]
a	4,61	4,17
b	2,10	2,08
c	0,69	0,98
d	0,60	0,80

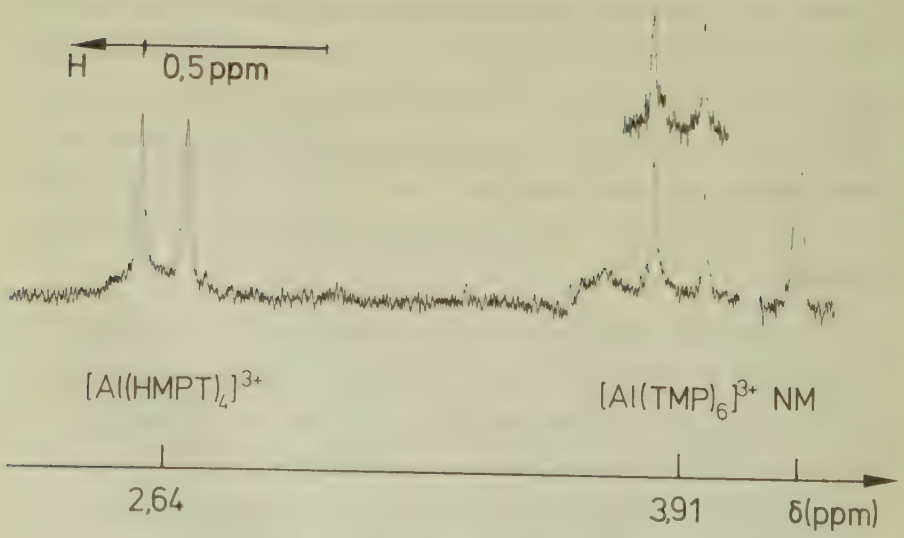


Abb. 10: ^{1}H-NMR-Spektrum für ein Gemisch (Lösung b) der Komplexsalze $[Al(HMPT)_4](ClO_4)_3$ und $[Al(TMP)_6](ClO_4)_3$ in Nitromethan

nen Benzol-Standard gewonnenen Daten basieren auf der Näherung, daß einmal die magnetische Volumensuszeptibilität χ_v von Nitromethan-d_3 geschätzt wurde auf $-0{,}453 \cdot 10^6$ im Gegensatz zu $\chi_{vNM} = -0{,}473 \cdot 10^6$, und daß die Lösung wegen ihres geringen Elektrolytgehalts behandelt wurde wie das reine Lösungsmittel Nitromethan-d_3, was sicherlich zu großen Fehlern führen kann.

Die in dem vorliegenden System erhaltenen Ergebnisse werden dagegen bezogen auf einen internen Benzol-Standard, dessen Konzentration in der Lösung nicht zu gering sein darf, da andernfalls der Lock übergesprungen wäre auf die große Linie des Nitromethans. Da jedoch die absolute Lage der Protonenresonanzen von geringem Interesse ist und bereits das äußere Erscheinungsbild der Spektren in diesem Fall eine eindeutige Interpretation der Vorgänge im Gemisch zuläßt, wird auf eine weitere Korrektur verzichtet.

Soweit uns bekannt ist, wurden damit zum ersten Male in organischen Solventien zwei unabhängig voneinander auftretende, verschieden koordinierte Spezies ohne ihre Mischsolvate (in hinreichender Konzentration) nachgewiesen. Dies ist um so erstaunlicher, da die Komplexchemie in Lösung bisher als Chemie der Gleichgewichte unterschiedlicher Mischsolvate galt. Das Argument, es könnten gemischte Komplexe auftreten, deren chemische Verschiebung sich sowohl in den ^{27}Al-NMR- wie auch in den ^{1}H-NMR-Spektren nicht von denen der Ausgangsverbindungen unterscheidet, muß anhand der geringen Wahrscheinlichkeit eines solchen Ereignisses ebenso zurückgewiesen werden wie die Überlegung, daß asymmetrische Komplexe (z.B. solche mit der Koordinationszahl 5) auftreten könnten, die durch ihre sehr breiten

Linien nicht mehr sichtbar sind, da die quantitative Auswertung dagegen spricht.

7-2. Das System $[Al(HMPT)_4](ClO_4)_3$ + TMP_{frei} in Nitromethan

Setzt man die Überlegungen vom Ende des vorhergehenden Abschnitts fort, so ergibt sich, daß Zugabe von freiem TMP zu $[Al(HMPT)_4](ClO_4)_3$ in Nitromethan keinen Einfluß auf das ^{27}Al-Spektrum haben sollte, obwohl für gewöhnlich bei überschüssigem Liganden ("überschüssig" im Sinne von "mehr Liganden-Moleküle als Koordinationsplätze am Al^{3+}-Ion") ein Austausch stattfinden sollte (siehe Kapitel 4). Die Stärke des zugesetzten Donors TMP ist in diesem Fall jedoch gering gegenüber der des Komplex-Liganden (die Differenz der Donorzahlen nach GUTMANN [11] beträgt $\Delta DZ = 15{,}8$), so daß die bei $R_{TMP} = [TMP]/[Al^{3+}] = 0{,}031$, 1,94, 2,90 und 4,63 aufgenommenen ^{27}Al-Spektren bei jedem Molverhältnis nur das Quintuplett des $[Al(HMPT)_4]^{3+}$-Komplexes bei $\delta = 32{,}70 \pm 0{,}04$ ppm (siehe Abb. 11) zeigen. Wegen der Eindeutigkeit dieses Bildes konnte auf zusätzliche Protonenresonanzspektren verzichtet werden.

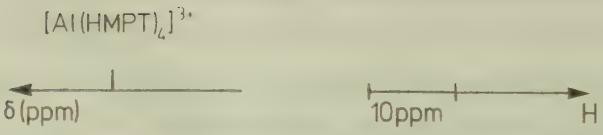


Abb. 11: ^{27}Al-NMR-Spektrum einer Mischung von $[Al(HMPT)_4](ClO_4)_3$ mit TMP_{frei} in Nitromethan

7-3. Das System $[Al(TMP)_6](ClO_4)_3$ + $HMPT_{frei}$ in Nitromethan

Aus dem bisher Gesagten folgt, daß HMPT ein überaus starker Ligand ist, der sich nur von stärksten Donoren wie DMSO oder H_2O (siehe Kapitel 6) teilweise verdrängen läßt. Umgekehrt sollte bis zu einem gewissen Grad ein derart schwacher Komplexbildner wie TMP zu einem großen Teil durch HMPT ersetzt werden können; aus diesem Grunde wurden folgende Experimente durchgeführt:

Ausgehend von einer 0,3 m Lösung von $[Al(TMP)_6](ClO_4)_3$ in Nitromethan wurde freies HMPT in steigender Konzentration zugesetzt. Die ^{27}Al-Spektren dieser Gemische brauchten wegen der hohen Konzentration nur bis zu 32mal akkumuliert zu werden.

Schon bei dem geringsten $R_{HMPT} = [HMPT]/[Al^{3+}] = 0,087$ zeigte sich die bekannte Struktur der drei mittleren Linien des $[Al(HMPT)_4]^{3+}$-Quintupletts (siehe Abb. 12); die beiden äußeren Linien konnten wegen der geringen HMPT-Konzentration nicht beobachtet werden. Nach weiterer HMPT-Zugabe konnte bei $\delta = 32,75 \pm 0,06$ ppm das scharfe Quintuplett (Δ = 10 Hz, J_{Al-P} = 29,8 Hz) bis zu $R_{HMPT} = 3,25$ unverändert beobachtet werden. Bei $R_{HMPT} > 4$ erfolgt mit überschüssigem HMPT ein schneller Austausch am $[Al(HMPT)_4]^{3+}$-Komplex, so daß die Feinaufspaltung verloren geht und die Linien zusammenfallen.

Das scharfe Siebenlinien-Spektrum des $[Al(TMP)_6]^{3+}$-Komplexes (Δ = 7 Hz, J_{Al-P} = 19,7 Hz) bei $\delta = -21,24 \pm 0,21$ ppm ist bis zu einem R_{HMTP}-Wert von 1,11 zu beobachten. Von da ab verbreitert sich das Heptuplett stark, bis vom R_{HMPT}-Wert von 3,25 an die sehr breite Linie (Δ > 300 Hz) nicht mehr zu sehen

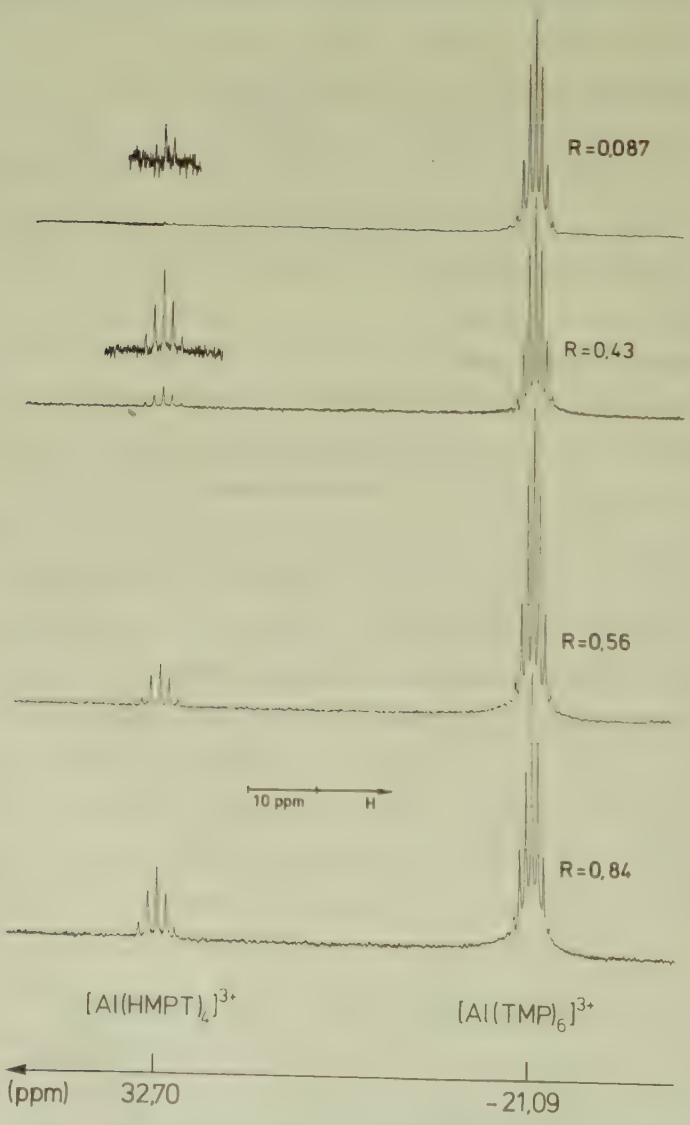


Abb. 12a: ^{27}Al-NMR-Spektren des Systems [Al(TMP$_6$](ClO$_4$)$_3$ + HMPT$_{frei}$ in Nitromethan

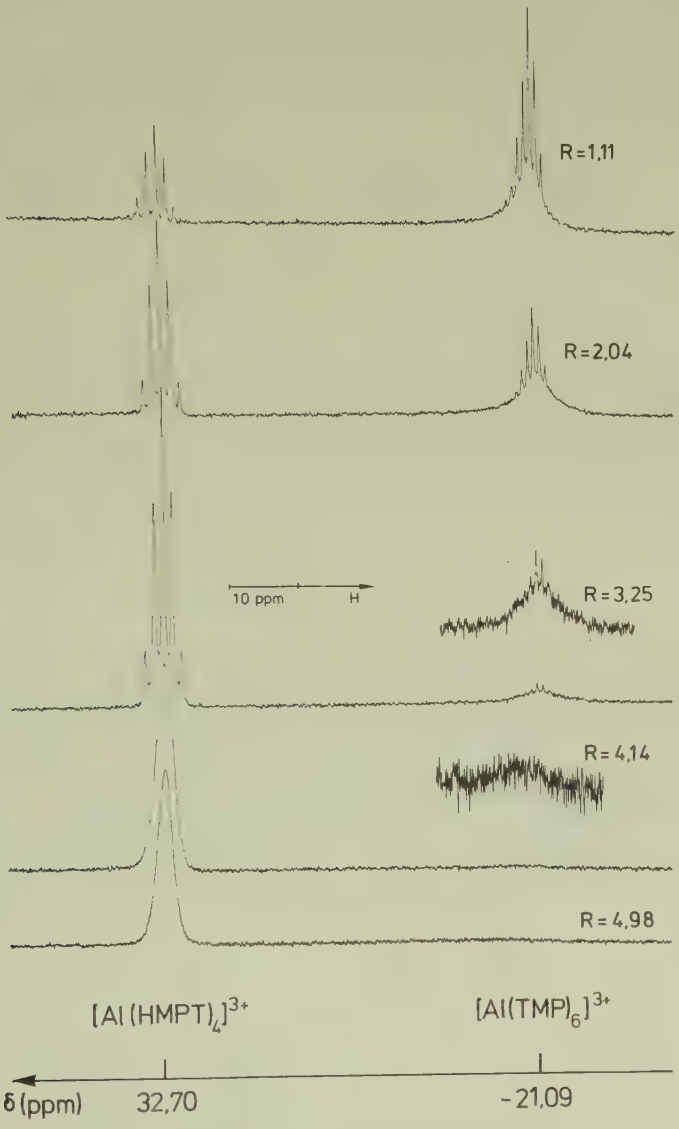


Abb. 12b: ^{27}Al-NMR-Spektren des Systems $[Al(TMP)_6](ClO_4)_3$ + $HMPT_{frei}$ in Nitromethan

ist. Weitere Resonanzlinien von eventuellen Mischsolvaten tauchen an keiner Stelle des Spektrums auf.

Die beobachteten Erscheinungen lassen demnach nur ein Gleichgewicht der Form

$$[Al(TMP)_6]^{3+} + 4\,HMPT \rightleftharpoons [Al(HMPT)_4]^{3+} + 6\,TMP$$

zu.

Da die Spektren wiederum nur die beiden möglichen, bereits besprochenen Komplexe zeigen, kann über die Mechanismen der Einzelschritte des Bruttogleichgewichts keine Aussage gemacht werden; die quantitative Auswertung erlaubt nur eine Abschätzung der Brutto-Gleichgewichtskonstante K_{brutto} nach der Gleichung

$$K_{brutto} = \frac{[AlH_4][T]^6}{[AlT_6][H]^4} .$$

Diese Konstante nimmt wegen des weit nach rechts verschobenen Gleichgewichts sehr große Werte an, da freies HMPT nicht auftreten sollte, solange noch genügend Aluminium mit noch nicht von HMPT besetzten Koordinationsplätzen vorhanden ist. Als untere Grenze für K_{brutto} kann ein Wert von $\simeq 2 \cdot 10^2\,M^2$ angesetzt werden.

8. Solvatation von Aluminium(III) in Gemischen von TMP und DMSO

Bei der Untersuchung der Solvatation von Aluminiumperchlorat in TMP/DMSO-Gemischen treten die gleichen Schwierigkeiten auf, die bereits in Kapitel 6 erwähnt wurden: die geringe Löslichkeit des Komplexes $[Al(DMSO)_6]^{3+}$ in Nitromethan (0,013 Mol/l bei 20°C) erschwert die Messung von ^{27}Al-Resonanzspektren sehr, so daß diesmal auf die Verwendung der verdünnten Lösungen verzichtet wurde.

Stattdessen diente als Ausgangslösung eine 0,1 molale Lösung von $[Al(TMP)_6](ClO_4)_3$ in Nitromethan, der freies DMSO in steigender Konzentration zugegeben wurde. Der auf diese Weise größte erzielbare Molenbruch $x_{DMSO} = 1 - x_{TMP}$ ohne den Ausfall eines Niederschlages war $x_{DMSO} = 0{,}70$. Die Ergebnisse sind in Abb. 13 zusammengefaßt.

Die ^{27}Al-NMR-Spektren erscheinen zunächst als "typisch" für das Auftreten von mehreren gemischten Komplexen. Als Besonderheit taucht hier jedoch außer den unstrukturierten Resonanzlinien neben dem Heptuplett bei $\delta = -20{,}54 \pm 0{,}02$ ppm des Komplexes $[Al(TMP)_6]^{3+}$ ein Quadruplett mit scharfen Linien (Δ = 10 Hz) bei $-9{,}51 \pm 0{,}02$ ppm auf mit $J_{P-Al} = 16{,}6 \pm 0{,}4$ Hz, welches auf Grund der Reihenfolge seines Auftretens und seiner Multiplizität nach dem Komplex $[Al(TMP)_3(DMSO)_3]^{3+}$ zugeordnet werden muß. Wegen der scharfen Linien kann nur eine von den beiden möglichen Konfigurationen des Komplexes, bei der alle drei TMP-Liganden benachbart sind, vorhanden sein, da andernfalls eine Verbreiterung des Quadrupletts resultieren würde.

Für die Komplexe ergeben sich im einzelnen die folgenden

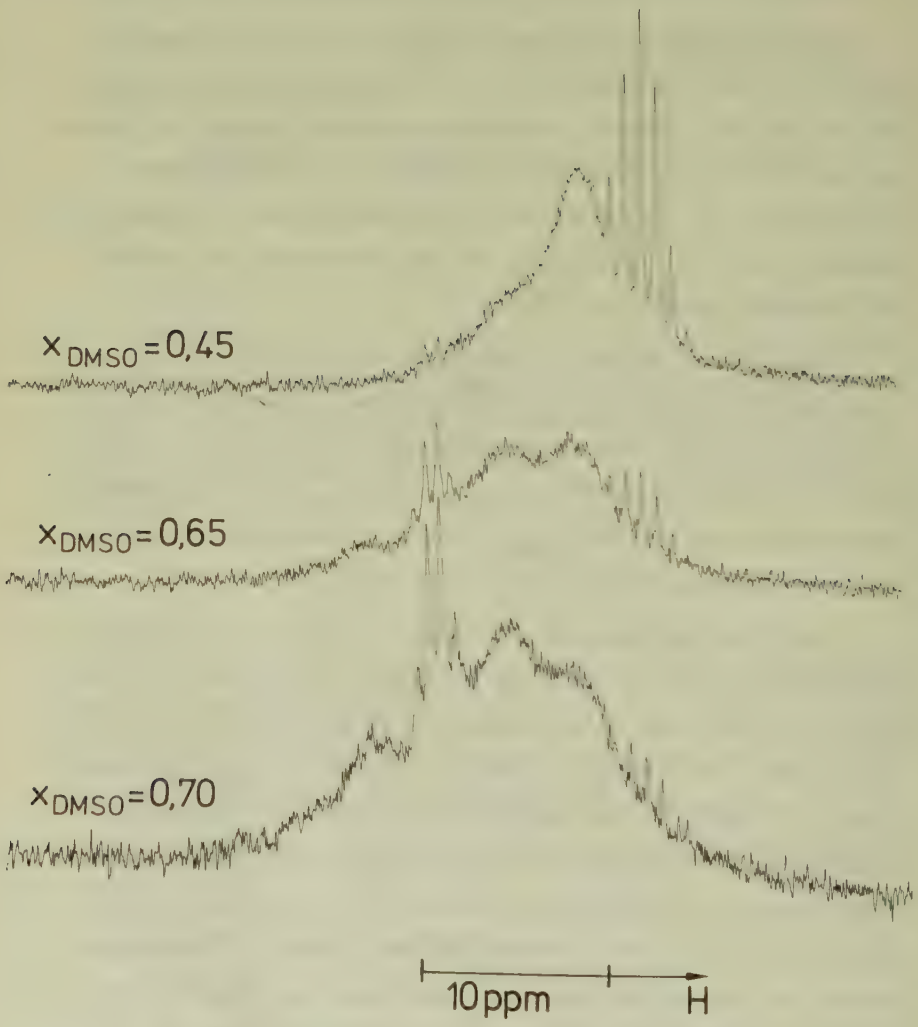


Abb. 13: ^{27}Al-NMR-Spektren des Systems $[Al(TMP)_6](ClO_4)_3$ + $DMSO_{frei}$ in Nitromethan

chemischen Verschiebungen:

$[Al(TMP)_6]^{3+}$ $\delta = -20{,}54 \pm 0{,}02$ ppm

$[Al(TMP)_5DMSO]^{3+}$ $\delta = -17{,}52 \pm 0{,}29$ ppm

$[Al(TMP)_4(DMSO)_2]^{3+}$ $\delta = -13{,}90 \pm 0{,}20$ ppm

$[Al(TMP)_3(DMSO)_3]^{3+}$ $\delta = -\ 9{,}51 \pm 0{,}02$ ppm

$[Al(TMP)_2(DMSO)_4]^{3+}$ $\delta = -\ 5{,}90 \pm 0{,}20$ ppm

$[Al(TMP)(DMSO)_5]^{3+}$ $\delta = -\ 2{,}14 \pm 0{,}20$ ppm

Der quantitativen Auswertung soll - wie in den vorhergehenden Kapiteln - eine kurze statistische Betrachtung vorausgehen. Für die Wahrscheinlichkeit, mit der ein oktaedrischer gemischter Komplex im Gleichgewicht mit allen statistisch möglichen auftritt, gilt

$$Y_{AlL_zK_{6-z}} = x_L^{\,z}(1-x_L)^{6-z}\frac{6!}{z!(6-z)!} \qquad (z = 0,1,\ldots,6)$$

Trägt man in einem Diagramm Y als Funktion von x_L auf, dann erhält man die folgende Verteilung: (s. Abb. 14)

Die Gleichgewichtskonstante K_z der Disproportionierung

$$[Al(TMP)_{7-z}(DMSO)_{z-1}]^{3+} + [Al(TMP)_{5-z}(DMSO)_{z+1}]^{3+} \rightleftharpoons 2[Al(TMP)_{6-z}(DMSO)_z]^{3+}$$

läßt sich damit berechnen zu

$$K_z = \frac{(z+1)(7-z)}{z(6-z)} \qquad (z = 1,\ldots,4)\ .$$

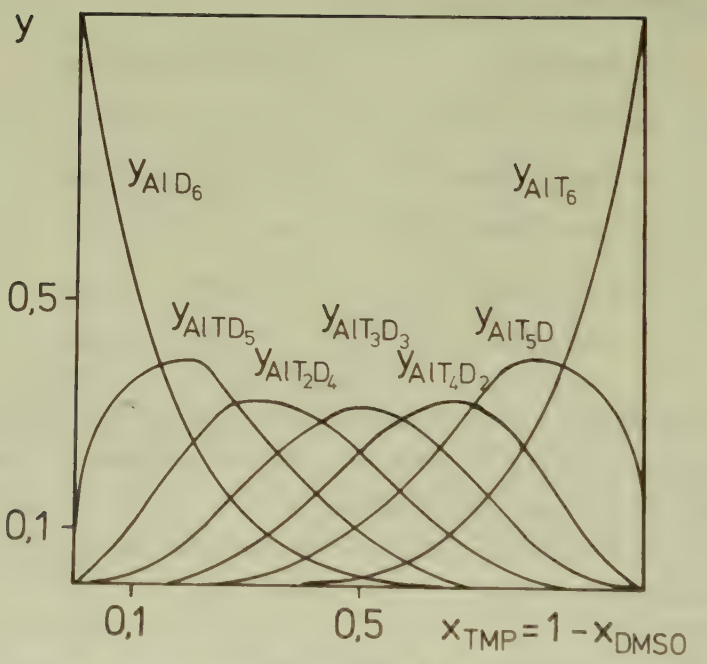


Abb. 14: Statistische Verteilung der sieben möglichen oktaedrischen Aluminiumkomplexe

Zur Flächenbestimmung der sich überlappenden Resonanzlinien wurde eine Addition von verschiedenen LORENTZfunktionen der Form

$$f(x) = \frac{h}{1 + \left(\frac{(x-x_o)}{\triangle/2}\right)^2}$$

h = Linienhöhe
x_o = Linienmittelpunkt
$\triangle/2$ = halbe Halbhöhenbreite

vorausgesetzt, deren Kurvenverlauf sich im einzelnen aus den graphisch ermittelten Parametern ergab. Die Fläche unter jeder LORENTZkurve wurde dann berechnet nach

$$F = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{h\,dx}{1+\left(\frac{(x-x_o)}{\Delta/2}\right)^2} = \pi h \frac{\Delta}{2}$$

Die sich daraus ergebende relative Verteilung der Komplexe wird in Abb. 15 wiedergegeben.

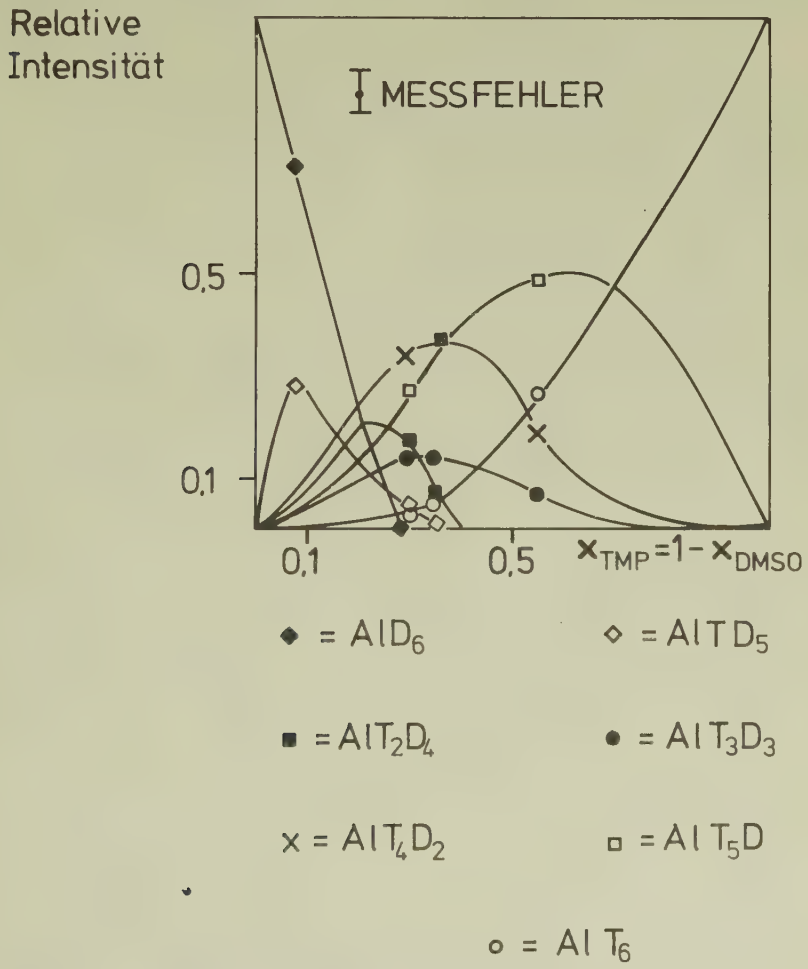


Abb. 15: Experimentell ermittelte relative Verteilung der gemischten Aluminiumkomplexe

Der Kurvenverlauf weicht deutlich von dem statistisch ermittelten ab, was sich auch in den Gleichgewichtskonstanten niederschlägt (in Klammern die statistischen Gleichgewichtskonstanten):

$$K_1 = \frac{[AlT_5D]^2}{[AlT_6][AlT_4D_2]} = 8{,}70 \pm 3{,}60 \quad (2{,}40)$$

$$K_2 = \frac{[AlT_4D_2]^2}{[AlT_5D][AlT_3D_3]} = 2{,}31 \pm 1{,}06 \quad (1{,}87)$$

$$K_3 = \frac{[AlT_3D_3]^2}{[AlT_4D_2][AlT_2D_4]} = 0{,}53 \pm 0{,}27 \quad (1{,}78)$$

$$K_4 = \frac{[AlT_2D_4]^2}{[AlT_3D_3][AlTD_5]} = 2{,}70 \pm 0{,}74 \quad (1{,}87)$$

$$K_5 = \frac{[AlTD_5]^2}{[AlT_2D_4][AlD_6]} = \text{nicht gemessen} \quad (2{,}40)$$

9. Die Solvatation von Aluminium(III) in HMPT, DMSO, TMP und deren drei binären Mischungen: Ein Überblick

Bei der Untersuchung der Solvatation von Aluminium(III) in HMPT, DMSO und TMP sind zwei verschiedene Arbeitsweisen zu unterscheiden:

1. Es werden in Nitromethan die beiden Komplexsalze $[Al(L_1)_m](ClO_4)_3$ und $[Al(L_2)_n](ClO_4)_3$ (mit L = Neutralligand) gemischt. Hierbei sind genügend Liganden vorhanden, um jede Koordinationsstelle am Aluminium zu besetzen.

2. Zu einer Lösung des Komplexsalzes $[Al(L_1)_m](ClO_4)_3$ in Nitromethan wird der freie Ligand L_2 hinzugegeben. In diesem Fall sind in den meisten Mischungen pro Aluminium-Ion mehr Liganden-Moleküle vorhanden als Koordinationsplätze am Ion.

Die zweite Arbeitsweise ist bevorzugt dann einzusetzen, wenn festgestellt werden soll, ob und inwieweit Liganden einer Sorte in der Lage sind, andere aus dem Komplexverband zu ersetzen, was Rückschlüsse zuläßt auf die Stärke des betreffenden Liganden. Die bei der Durchführung dieser Technik gewonnenen Ergebnisse der Arbeit sollen in der folgenden Tabelle noch einmal im Zusammenhang dargestellt werden. Wegen der Schwierigkeiten beim Messen der ^{27}Al-Spektren sehr verdünnter Lösungen (siehe Kapitel 6) fehlt in Tabelle VII zur Arbeitsweise (1) die Kombination $[Al(TMP)_6](ClO_4)_3 + [Al(DMSO)_6](ClO_4)_3$. Als Beispiel werden in dieser letzten Tabelle jedoch zusätzlich Ergebnisse

Tabelle VI

Überblick über die durch Zugabe von freien Liganden zu Komplexsalzen in Nitromethan erhaltenen Mischkomplexe

Ausgangs-komplex	Zugesetzter Ligand	Beobachtete Komplexe	Linienform (Δ = Halb-höhenbreite)	Chem. Verschiebung δ = 0 für $[^{27}Al(OH_2)_6]^{3+}$ (in ppm)	Konzentr. $[Al^{3+}]$	Besprechg. Seite
AlH_4	DMSO	AlH_4	Quintuplett Δ = 5 Hz	32,63 ± 0,03	0,3 m	38
		AlH_3D	Breit Δ = 32 Hz	- 3,35 ± 0,02		40
		AlH_2D_2	Breit Δ = 88 Hz	- 9,57 ± 0,03		40
AlH_4	TMP	AlH_4	Quintuplett Δ = 5 Hz	32,70 ± 0,04	0,3 m	46
AlT_6	HMPT	AlH_4	Quintuplett Δ = 5 Hz	32,75 ± 0,06	0,3 m	47
		AlT_6	Heptuplett Δ = 7 Hz	-21,24 ± 0,21		47
AlT_6	DMSO	AlT_6	Heptuplett Δ = 7 Hz	-20,54 ± 0,02	0,1 m	53
		AlT_5D	Breit Δ = 92 Hz	-17,52 ± 0,02		53
		AlT_4D_2	Breit Δ = 92 Hz	-13,90 ± 0,20		53
		AlT_3D_3	Quadruplett Δ = 10 Hz	- 9,51 ± 0,02		53

53				
53				
- 5,90 ± 0,20				
- 2,14 ± 0,20				
Breit Δ = 92 Hz				
Breit Δ = 92 Hz				
AlT_2D_4				
$AlTD_5$				

von SCHNEIDER und GUDLIN [36] aufgenommen, anhand deren noch ein weiterer Punkt aufgezeigt werden soll: Die Halblinienbreite Δ der Komplexe $[Al(DMSO)_{6-z}(DMF)_z]^{3+}$ (für z = 0,1,...,6) ist wegen der fehlenden Kopplungskonstante J_{P-Al}, wie sie bei den phosphorhaltigen Liganden auftritt, sehr viel kleiner, die Intensität der Linien damit größer.

^{27}Al-NMR-Messungen sollten also nach den vorliegenden Ergebnissen alle Mischsolvate im System $[Al(TMP)_6](ClO_4)_3$ + $[Al(DMSO)_6](ClO_4)_3$ zeigen, deren Intensität im Spektrum jedoch wegen der Linienverbreiterung zu klein ist, als daß man die Resonanzlinien sehen könnte.

Aus den Tabellen VI und VII wird deutlich, daß HMPT der stärkste Ligand ist, der durch den zweitstärksten, DMSO, nur bis zu einem gewissen Grad ersetzt werden kann, was durch den schwächsten, TMP, überhaupt nicht möglich ist. Dagegen kann TMP vollständig in seinen Komplexen ohne das Auftreten feststellbarer Mischsolvate durch HMPT und ebenso vollständig, aber sukzessive durch DMSO ausgetauscht werden.

Tabelle VII

Überblick über die durch Mischen von Komplexsalzen in Nitromethan erhaltenen Mischkomplexe

Ausgangs-komplexe in Nitromethan	Beobachtete Komplexe	Linienform (Δ = Halb-höhenbreite)	Chem. Verschiebung $\delta = 0$ für $[^{27}Al(OH_2)_6]^{3+}$ (in ppm)	Konzentr. $[Al^{3+}]$	Besprechung Seite
AlH_4, AlD_6	AlH_4	Quintuplett Δ = 5 Hz	32,59 ± 0,02	0,013 m	28
	AlD_6	scharfe Linie Δ = 5,5 Hz	1,69 ± 0,02		30
	AlH_3D	Breit Δ = 32 Hz	- 3,05 ± 0,03		30
AlH_4, AlT_6	AlH_4	Quintuplett Δ = 5 Hz	32,70 ± 0,03	0,3 m	41
	AlT_6	Heptuplett Δ = 7 Hz	-21,09 ± 0,02		41
Zum Vergleich: D. GUDLIN und H. SCHNEIDER [36]					
AlD_6, $Al(DMF)_6$	AlD_6 $AlD_5(DMF)$ $AlD_4(DMF)_2$ $AlD_3(DMF)_3$ $AlD_2(DMF)_4$ $AlD(DMF)_5$ $Al(DMF)_6$	schmale Linien; Δ zwischen 4 Hz und 8 Hz			

10. Zusammenfassung

Die Solvatation von Aluminium(III) in Gemischen der dipolaren aprotischen Lösungsmittel Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT), Dimethylsulfoxid (DMSO) und Trimethylphosphat (TMP) wurde mit Hilfe der ^{27}Al-Kernresonanzspektroskopie untersucht.

Als inertes Medium, dessen Moleküle keinen nachweisbaren Einfluß auf die Solvatationsprozesse haben, wurde Nitromethan gewählt.

Bei Zimmertemperatur sind die Lösungen der drei Komplexsalze $[Al(HMPT)_4](ClO_4)_3$, $[Al(DMSO)_6](ClO_4)_3$ und $[Al(TMP)_6](ClO_4)_3$ im ^{27}Al-NMR-Spektrum charakterisiert durch ein Quintuplett bei $\delta = 32{,}67 \pm 0{,}07$ ppm, eine einzelne scharfe Resonanzlinie bei $\delta = 1{,}69 \pm 0{,}02$ ppm und ein Heptuplett bei $\delta = -21{,}0 \pm 0{,}4$ ppm. Erstmalig konnte somit das Quintuplett bei Temperaturen oberhalb -30°C beobachtet werden (vgl. hierzu DELPUECH et al. [33e, 38], was auf die spezielle Sorgfalt bei der Darstellung und Reinigung der verwendeten Chemikalien zurückzuführen ist (siehe Kapitel 5).

Bei Mischungen von 0,013 molalen Lösungen der Komplexsalze $[Al(HMPT)_4](ClO_4)_3$ und $[Al(DMSO)_6](ClO_4)_3$ in Nitromethan konnte das Gleichgewicht

$$[Al(DMSO)_6]^{3+} + 3[Al(HMPT)_4]^{3+} \rightleftharpoons 4[Al(HMPT)_3DMSO]^{3+} + 2\,DMSO$$

mit einer Brutto-Gleichgewichtskonstante $K_{brutto} = 2{,}9 \cdot 10^{-3}\,M^2$ ermittelt werden.

Neben dem gemischten Komplex $[Al(HMPT)_3DMSO]^{3+}$ konnte im

System $[Al(HMPT)_4](ClO_4)_3$ + $DMSO_{frei}$ nur noch der Komplex $[Al(HMPT)_2(DMSO)_2]^{3+}$ nachgewiesen werden. Die Disproportionierung

$$[Al(HMPT)_4]^{3+} + [Al(HMPT)_2(DMSO)_2]^{3+} \rightleftharpoons 2\,[Al(HMPT)_3DMSO]^{3+}$$

weist eine Gleichgewichtskonstante K = 0,05 ± 0,03 auf.

Damit wurden zum erstenmal tetraedrisch koordinierte, gemischte Aluminium-Komplexe mit Neutralliganden erfaßt.

Keinerlei Mischsolvate traten dagegen in HMPT-TMP-Gemischen auf. Beide Salze $[Al(HMPT)_4](ClO_4)_3$ und $[Al(TMP)_6](ClO_4)_3$ enthaltende Lösungen zeigten im ^{27}Al-NMR-Spektrum nur die für den tetraedrischen und oktaedrischen Komplex charakteristischen Multipletts im Verhältnis ihrer Einwaage-Konzentrationen.

HMPT erweist sich damit als sehr starker Ligand, der durch TMP nicht ersetzt werden kann, was auch entsprechende Versuche im System $[Al(HMPT)_4](ClO_4)_3$ + TMP_{frei} ergaben. Andererseits wird TMP vollständig (bis zur für HMPT-Komplexe möglichen Koordiantionszahl vier) aus dem Komplexverband verdrängt. Da dieser Vorgang sehr schnell und ohne meßbare Konzentrationen an freiem HMPT abläuft, kann keine Gleichgewichtskonstante der Reaktion

$$[Al(TMP)_6]^{3+} + 4\,HMPT \rightleftharpoons [Al(HMPT)_4]^{3+} + 6\,TMP$$

ermittelt werden.

Bei der Solvatation von Aluminium(III) in TMP-DMSO-Gemischen konnten alle möglichen Spezies $[Al(TMP)_{6-z}(DMSO)_z]^{3+}$ beobachtet werden. Die Gleichgewichtskonstanten der einzelnen Disproportionierungen

$$[Al(TMP)_{7-z}(DMSO)_{z-1}]^{3+} + [Al(TMP)_{5-z}(DMSO)_{z+1}]^{3+} \rightleftharpoons 2[Al(TMP)_{6-z}(DMSO)_z]^{3+}$$

betragen

$$K_1 = 8{,}70 \pm 3{,}60$$
$$K_2 = 2{,}31 \pm 1{,}06$$
$$K_3 = 0{,}53 \pm 0{,}27$$
$$K_4 = 2{,}70 \pm 0{,}74 \ .$$

Als Besonderheit dieser Arbeit muß herausgestellt werden, daß die Charakterisierung der Komplexe allein mit der ^{27}Al-NMR-Spektroskopie erfolgt ist, da die Protonenspektren in keinem Fall durch eventuelle mehrfache Aufspaltungen der Resonanzlinien von HMPT, DMSO oder TMP die notwendigen Parameter zur Identifizierung der gemischten Komplexe enthielten.

11. Literatur

[1] E.S. AMIS, J.F. HINTON; "Solvent Effects on Chemical Phenomena", Vol. 1, Academic Press, New York-London 1973.

[2] J.O'M. BOCKRIS, A.K.N. REDDY; "Modern Electrochemistry", Vol. 1, Plenum/Rosetta, New York 1973.

[3] H. STREHLOW, H. SCHNEIDER; Pure Appl. Chem. 25, 327 (1971); J. Chim. Phys., Numéro special, 118 (1969).

[4] C. WAGNER; Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering (Ed.: P. DELAHAY), Vol. 4, pp. 1-46, Wiley Interscience, New York 1969.

[5] M. MOOLEL, H. SCHNEIDER; Z. Physik. Chem., N.F. 74, 237 (1971);
G. BENTER, H. SCHNEIDER; Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 77, 997 (1973).

[6] J.W. AKITT; Annual Reports on NMR Spectroscopy (Ed.: E.F. MOONEY), Vol. 5a, pp. 465-556, Academic Press, London-New York 1972.

[7] H. GÜNTHER; "NMR-Spektroskopie", S. 15, G. Thieme, Stuttgart 1973.

[8] J.A. JACKSON, J.F. LEMONS, H. TAUBE; J. Chem. Phys. 32, 553 (1960).

[9] D.E. O'REILLY; J. Chem. Phys. 32, 1007 (1960).

[10] A.J. PARKER; Quart. Rev. 21, 163 (1962).

[11] V. GUTMANN; "Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions", Springer, Wien/New York 1968.

[12] H. NORMANT; Bull. Soc. Chim. France 1968, 791.

[13] D. MARTIN, H.G. HAUTHAL; "Dimethylsulfoxid", Akademie-Verlag Berlin 1971.

[14] Handbook of Chemistry and Physics (Ed.: C. WEAST), 51st ed. CRC Cleveland 1970/71

[15] V. GUTMANN, U. MAYER; Monatsh. Chem. 99, 1383 (1968).

[16] J.T. DONOGHUE, R.S. DRAGO; Inorg. Chem. 2, 1158 (1963).

[17] M.W.G. de BOLSTER, W.L. GROENEVELD, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 90, 477 (1971).

[18] F.A. COTTON, R. FRANCIS; JACS 82, 2986 (1960).

[19] W.L. REYNOLDS; Progress in Inorganic Chemistry (Ed.: S.J. LIPPARD), Vol. 12, pp. 1-99, Interscience, New York/London 1970.

[20] N.M. KARAYANNIS, E.E. BRADSHAW, L.L. PYTLEWSKI, M.M. LABES; J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 1079 (1970).

[21] S. THOMAS, W.L. REYNOLDS; J. Chem. Phys. 44, 3148 (1966).

[22] A. FRATIELLO, R. SCHUSTER, D.P. MILLER; Mol. Phys. 11, 597 (1966);
A. FRATIELLO, D.P. MILLER, R. SCHUSTER; Mol. Phys. 12, 111 (1967).

[23] W.G. MOVIUS, N.A. MATWIYOFF; Inorg. Chem. 6, 847 (1967); J. Phys. Chem. 72, 3063 (1968).

[24] J.F. HON; Mol. Phys. 15, 57 (1968).

[25] J.F. O'BRIEN, M. ALEI; J. Phys. Chem. 74, 743 (1970).

[26] I.Y. AHMED, C.D. SCHMULBACH; Inorg. Chem. 11, 228 (1972).

[27] R.G. KIDD, D.R. TRUAX; JACS 90, 6867 (1968).

[28] C.J. JAMESON, H.S. GUTOWSKY; J. Chem. Phys. 40, 1714 (1964).

[29] D.E.H. JONES; J.C.S. Dalton Trans. 1972, 567.

[30] H. HARAGUCHI, S. FUJIWARA; J. Phys. Chem. 73, 4367 (1969).

[31] J. CREA, S.F. LINCOLN; Inorg. Chem. 11, 1131 (1972).

[32] L.S. FRANKEL, E.R. DANIELSON; Inorg. Chem. 11, 1964 (1972).

[33] a) C. BEGUIN, J.J. DELPUECH, A. PEGUY; Mol. Phys. 17, 317 (1969);
b) J.J. DELPUECH, A. PEGUY, M.R. KHADDAR; J. Electroanal. Chem. 29, 31 (1971);
c) J.J. DELPUECH, A. PEGUY, M.R. KHADDAR; J. Magn. Res. 6, 325 (1972);
d) D. CANET, J.J. DELPUECH, M.R. KHADDAR, P. RUBINI; J. Magn. Res. 9, 329 (1973);
e) D. CANET, J.-J. DELPUECH, M.R. KHADDAR, P. RUBINI; J. Magn. Res. 15, 325 (1974).

[34] H. SCHNEIDER; Veröffentlichungen in Vorbereitung.

[35] E. SCHIPPERT; Dissertation Göttingen 1973, Veröffentlichung in Vorbereitung.

[6] D. GUDLIN, H. SCHNEIDER; J. Magn. Res. 16, 362 (1974).

[37] J.J. DELPUECH, M.R. KHADDAR, A.A. PEGUY, P.R. RUBINI; J.C.S. Chem. Comm. 1974, 154.

[38] J.J. DELPUECH, M.R. KHADDAR, A.A. PEGUY, P.R. RUBINI; JACS 97, 3373 (1975).

[39] Techniques of Chemistry, Vol. II: Organic Solvents Physical Properties and Methods of Purification, (Ed.: J.A. RIDDICK, W.B. BUNGER), 3rd ed., Wiley-Interscience, New York/London 1970.

[40] Chem. Eng. News 43 (Sept. 13th), 62 (1965).

[41] A. FRATIELLO, G.A. VIDULICH, C.CHENG, V. KUBO; J. Sol. Chem. 1, 433 (1972).

Lebenslauf

Am 3. Januar 1948 wurde ich, Gunnar Bruno Peteris BENTER, als einziges Kind des Bergmanns Otto BENTER und der Hausfrau Elsbeth BENTER, geb. DETERLING in Schleswig geboren. 1952 erfolgte ein Umzug nach Rheinhausen/Niederrhein (heute Duisburg), wo ich zu Ostern 1954 eingeschult wurde. Nach vier Jahren Volksschule bestand ich die Aufnahmeprüfung für das Städtische Mathem.-Naturw. Gymnasium in Rheinhausen. Dort legte ich im Herbst 1966 die Reifeprüfung ab.

Von Januar 1967 bis April 1968 leistete ich einen verkürzten Wehrdienst in Oldenburg und Starnberg ab, da ich eine Zulassung zum Chemiestudium an der Technischen Universität Clausthal erhalten hatte.

Das Chemiestudium in Clausthal, wo ich im Juli 1970 die Vorprüfung mit der Note "gut" bestand, beendete ich mit dem Wintersemester 1970/71. Die Immatrikulation an der Georg-August-Universität zu Göttingen erfolgte zum Sommersemester 1971. Nach Anfertigung meiner Diplomarbeit "Entmischungserscheinungen und Ionensolvatation in Elektrolytlösungen binärer Lösungsmittelgemische" am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie von April bis Dezember 1972 bestand ich die Diplomhauptprüfung für Chemiker mit der Note "gut".

Während meines Studiums belegte ich Vorlesungen und Übungen bei den Professoren BUES, GUNDERMANN, REHAGE, SCHLEGEL, SCHÖLLKOPF, STREHLOW und H.Gg. WAGNER.